

412798

# Zeitschrift

für

# Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag,  
F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala,  
J. P. Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London,  
A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport,  
W. Hempel-Dresden, S. M. Joergensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover,  
G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, F. Mauro-Neapel,  
D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London,  
L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Rom, H. E. Roscoe-London,  
K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London,  
Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**Gerhard Krüss**  
in München.

Erster Band.

---

Hamburg und Leipzig.  
**Verlag von Leopold Voss.**

1892.

1840

George Washington

1840

1840

1840

1874

Washington

1874

1874

1874

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Zur Einführung .....	1
<b>Original-Abhandlungen.</b>	
T. E. THORPE und A. E. TUTTON, Über Phosphoroxysulfid .....	5
C. W. BLOMSTRAND, Zur Kenntnis der Doppelsäuren des siebenatomigen Jods .....	10
A. PICCINI, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride. I. Mitteilung. Mit vier Figuren im Text.....	51
O. CARLGREN und P. T. CLEVE, Über einige ammoniakalische Platinverbindungen. Mit zwei Figuren im Text.....	65
C. FRIEDHEIM und R. MEYER, Über die Herstellung molybdänfreier Wolframate.....	76
CL. WINKLER, Ein Vorlesungsversuch.....	82
H. L. WELLS und S. L. PENFIELD, Über eine Reihe von Tribalogenverbindungen des Cäsiums .....	85
G. KRÜSS und H. KRÜSS, Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse. Mit zwei Figuren.....	104
O. NORDENSKJÖLD, Über die Rhodanide einiger ammoniakalischer Chromverbindungen .....	126
P. JANNASCH und K. ASCHOFF, Eine neue direkte Trennung von Chlor, Brom und Jod. Mit einer Abbildung.....	144
TH. W. RICHARDS, Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers. I. Mitteilung .....	150
TH. W. RICHARDS, Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers. II. Mitteilung. Mit zwei Figuren.....	187
H. MORAHT, Über eine neue Methode der Titration von Eisenoxydsalzen ..	211
M. FRENKEL, Beiträge zur Kenntnis der Palladiumverbindungen.....	217
W. SPRING, Über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur .....	240
P. JANNASCH und K. ASCHOFF, Zur direkten quantitativen Trennung von Chlor, Brom und Jod .....	245
P. JANNASCH und K. ASCHOFF, Über die quantitative Trennung von Jod und Chlor auf dem Wege direkter Fällung durch Thalliumsulfatlösung	248
F. W. CLARKE, TSCHERMAKS Theorie der Chlorit-Gruppe und ihre Alternative	263
EDMUND THIELE, Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären. Mit 2 Figuren im Text .....	277
HILL SLOANE WARWICK, Die Elektrolyse von Metall-Formiaten.....	285
JULIUS STOKLASA, Studium über das Monomagnesiumphosphat .....	307
A. ROSENHEIM und C. FRIEDHEIM, Eine neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure .....	313
T. E. THORPE, Ein Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung des Phänomens von Kohlenstaub-Explosionen. Mit einer Figur im Text .....	318
C. RAMMELSBERG, Beurteilung und Wert von Mineralanalysen .....	335

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Zur Einführung .....	1
<b>Original-Abhandlungen.</b>	
T. E. THORPE und A. E. TUTTON, Über Phosphoroxysulfid .....	5
C. W. BLOMSTRAND, Zur Kenntnis der Doppelsäuren des siebenatomigen Jods .....	10
A. PICCINI, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride. I. Mitteilung. Mit vier Figuren im Text.....	51
O. CARLGREN und P. T. CLEVE, Über einige ammoniakalische Platinverbindungen. Mit zwei Figuren im Text.....	65
C. FRIEDHEIM und R. MEYER, Über die Herstellung molybdänfreier Wolframate.....	76
CL. WINKLER, Ein Vorlesungsversuch.....	82
H. L. WELLS und S. L. PENFIELD, Über eine Reihe von Tribalogenverbindungen des Cäsiums .....	85
G. KRÜSS und H. KRÜSS, Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse. Mit zwei Figuren.....	104
O. NORDENSKJÖLD, Über die Rhodanide einiger ammoniakalischer Chromverbindungen .....	126
P. JANNASCH und K. ASCHOFF, Eine neue direkte Trennung von Chlor, Brom und Jod. Mit einer Abbildung.....	144
TH. W. RICHARDS, Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers. I. Mitteilung .....	150
TH. W. RICHARDS, Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers. II. Mitteilung. Mit zwei Figuren.....	187
H. MORAHT, Über eine neue Methode der Titration von Eisenoxydsalzen ..	211
M. FRENKEL, Beiträge zur Kenntnis der Palladiumverbindungen.....	217
W. SPRING, Über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur .....	240
P. JANNASCH und K. ASCHOFF, Zur direkten quantitativen Trennung von Chlor, Brom und Jod .....	245
P. JANNASCH und K. ASCHOFF, Über die quantitative Trennung von Jod und Chlor auf dem Wege direkter Fällung durch Thalliumsulfatlösung	248
F. W. CLARKE, TSCHERMAKS Theorie der Chlorit-Gruppe und ihre Alternative	263
EDMUND THIELE, Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären. Mit 2 Figuren im Text .....	277
HILL SLOANE WARWICK, Die Elektrolyse von Metall-Formiaten.....	285
JULIUS STOKLASA, Studium über das Monomagnesiumphosphat .....	307
A. ROSENHEIM und C. FRIEDHEIM, Eine neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure .....	313
T. E. THORPE, Ein Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung des Phänomens von Kohlenstaub-Explosionen. Mit einer Figur im Text .....	318
C. RAMMELSBERG, Beurteilung und Wert von Mineralanalysen .....	335

F. W. CLARKE und E. A. SCHNEIDER, Versuche über die Konstitution einiger Glimmer und Chlorite.....	343
F. W. SCHMIDT, Lässt sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen? .....	353
EDGAR F. SMITH, Über die Einwirkung metallischen Molybdäns und Wolframs auf Lösungen von Silber, Gold und anderen Metallen.....	360
WILLIAM S. LORIMER und EDGAR F. SMITH, Bestimmung des Atomgewichts von Cadmium .....	364
L. MARCHLEWSKI, Studien über die verschieden gefärbten Salpetersäuren Mit drei Figuren im Text.....	368
GERHARD KRÜSS und HERMANN MORAHT, Über die Reaktion zwischen Ferri- salzen und löslichen Rhodaniden .....	399
L. MARCHLEWSKI und J. SACHS, Eine neue Bildungsweise basischer Kupfer- sulfate .....	405
CARL FRIEDHEIM und RICHARD JOS. MEYER, Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod. Mit einer Figur im Text	407
F. KEHRMANN, Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. III. Ab- handlung .....	423
H. L. WELLS und H. L. WHEELER, Über Trihalogenverbindungen des Rubi- diums und Kaliums. Nebst ihrer Krystallographie, von S. L. PENFIELD. Mit 10 Figuren im Text .....	442

Referate .....	251. 325. 382. 456
Bücherschau .....	479

(Durch ein Versehen in der Paginierung sind die Seitenzahlen 83 und 84 fortgeblieben.)

F. W. CLARKE und E. A. SCHNEIDER, Versuche über die Konstitution einiger Glimmer und Chlorite.....	343
F. W. SCHMIDT, Lässt sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen? .....	353
EDGAR F. SMITH, Über die Einwirkung metallischen Molybdäns und Wolframs auf Lösungen von Silber, Gold und anderen Metallen.....	360
WILLIAM S. LORIMER und EDGAR F. SMITH, Bestimmung des Atomgewichts von Cadmium .....	364
L. MARCHLEWSKI, Studien über die verschieden gefärbten Salpetersäuren Mit drei Figuren im Text.....	368
GERHARD KRÜSS und HERMANN MORAHT, Über die Reaktion zwischen Ferri- salzen und löslichen Rhodaniden .....	399
L. MARCHLEWSKI und J. SACHS, Eine neue Bildungsweise basischer Kupfer- sulfate .....	405
CARL FRIEDHEIM und RICHARD JOS. MEYER, Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod. Mit einer Figur im Text	407
F. KEHRMANN, Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. III. Ab- handlung .....	423
H. L. WELLS und H. L. WHEELER, Über Trihalogenverbindungen des Rubi- diums und Kaliums. Nebst ihrer Krystallographie, von S. L. PENFIELD. Mit 10 Figuren im Text .....	442

Referate .....	251. 325. 382. 456
Bücherschau .....	479

(Durch ein Versehen in der Paginierung sind die Seitenzahlen 83 und 84 fortgeblieben.)

Org. Chem. I. S. 5.

## Zur Einführung.

---

*Die Mitteilungen über anorganisch-chemische Untersuchungen sind bis jetzt in einer sehr grossen Anzahl von in- und ausländischen Zeitschriften verstreut zur Veröffentlichung gelangt; sie erscheinen als Fremdlinge unter der immer mehr wachsenden Anzahl von Arbeiten aus dem Gebiete der Chemie der Kohlenstoffverbindungen.*

*Diese Stellung entspricht nicht der heutigen Bedeutung der anorganischen Chemie, denn diese ist im Laufe der letzten Decennien aus dem engen Rahmen einer rein beschreibenden Naturwissenschaft herausgetreten und nimmt Teil an der Entscheidung von Fragen, welche für die allgemeine Chemie von hoher Bedeutung sind. Ist doch seit Aufstellung des periodischen Systemes der wissenschaftlichen Forschung ein grosses, weites Arbeitsfeld erschlossen, dessen Bearbeitung sich eine Reihe von Fachgenossen gewidmet haben. Ebenso sind die Resultate jener Untersuchungen, welche auf anorganischem Gebiete in rein beschreibender Weise ausgeführt werden, zur Zeit wichtiger als zuvor, denn nur nach wirklich umfassendem Studium wird es möglich sein, die Gesetze voll und ganz zu erkennen, welche die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen beherrschen und wechselseitig regeln.*

Org. Chem. I. S. 5.

## Zur Einführung.

---

*Die Mitteilungen über anorganisch-chemische Untersuchungen sind bis jetzt in einer sehr grossen Anzahl von in- und ausländischen Zeitschriften verstreut zur Veröffentlichung gelangt; sie erscheinen als Fremdlinge unter der immer mehr wachsenden Anzahl von Arbeiten aus dem Gebiete der Chemie der Kohlenstoffverbindungen.*

*Diese Stellung entspricht nicht der heutigen Bedeutung der anorganischen Chemie, denn diese ist im Laufe der letzten Decennien aus dem engen Rahmen einer rein beschreibenden Naturwissenschaft herausgetreten und nimmt Teil an der Entscheidung von Fragen, welche für die allgemeine Chemie von hoher Bedeutung sind. Ist doch seit Aufstellung des periodischen Systemes der wissenschaftlichen Forschung ein grosses, weites Arbeitsfeld erschlossen, dessen Bearbeitung sich eine Reihe von Fachgenossen gewidmet haben. Ebenso sind die Resultate jener Untersuchungen, welche auf anorganischem Gebiete in rein beschreibender Weise ausgeführt werden, zur Zeit wichtiger als zuvor, denn nur nach wirklich umfassendem Studium wird es möglich sein, die Gesetze voll und ganz zu erkennen, welche die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen beherrschen und wechselseitig regeln.*

*Dieser Bedeutung Ausdruck zu geben und um den Überblick über die Fortschritte in der anorganischen Chemie und die zunächst in Betracht kommenden Wissensgebiete zu erleichtern, haben die Unterzeichneten sich entschlossen, vom Jahre 1892 ab eine*

## *Zeitschrift für anorganische Chemie*

*herauszugeben.*

*Die auf dem Titel der Zeitschrift mit ihrer ausdrücklichen Zustimmung genannten Herren haben in sehr ermutigenden Zuschriften den Plan des Unternehmens gebilligt, dessen Förderung und Unterstützung zugesagt und zum Teil schon durch Einsendung, sowie Anmeldung von Beiträgen bethätigt.*

*Es ist beabsichtigt, in diese Zeitschrift ausser den anorganischen Untersuchungen auch theoretische Abhandlungen, soweit dieselben das Gebiet der anorganischen Chemie berühren, ferner analytische Arbeiten, die dem wissenschaftlich arbeitenden Anorganiker von Nutzen sein können, aufzunehmen; analytische Untersuchungen, die in das Gebiet der angewandten Chemie gehören, bleiben ausgeschlossen. Kurzgefasste Referate, sowie zusammenfassende Übersichten sollen über die Arbeiten aller Länder aus der anorganischen, analytischen, physikalischen Chemie, aus der Krystallographie und Mineralogie berichten, so dass — an einem einzigen Ort zusammengefasst — die Errungenschaften auf dem gesamten Gebiet der anorganischen Chemie verfolgt werden können. Durch das zwanglose Erscheinen der Hefte kann eine rasche Veröffentlichung der einlaufenden Arbeiten zugesichert werden.*

*Dieser Bedeutung Ausdruck zu geben und um den Überblick über die Fortschritte in der anorganischen Chemie und die zunächst in Betracht kommenden Wissensgebiete zu erleichtern, haben die Unterzeichneten sich entschlossen, vom Jahre 1892 ab eine*

## *Zeitschrift für anorganische Chemie*

*herauszugeben.*

*Die auf dem Titel der Zeitschrift mit ihrer ausdrücklichen Zustimmung genannten Herren haben in sehr ermutigenden Zuschriften den Plan des Unternehmens gebilligt, dessen Förderung und Unterstützung zugesagt und zum Teil schon durch Einsendung, sowie Anmeldung von Beiträgen bethätigt.*

*Es ist beabsichtigt, in diese Zeitschrift ausser den anorganischen Untersuchungen auch theoretische Abhandlungen, soweit dieselben das Gebiet der anorganischen Chemie berühren, ferner analytische Arbeiten, die dem wissenschaftlich arbeitenden Anorganiker von Nutzen sein können, aufzunehmen; analytische Untersuchungen, die in das Gebiet der angewandten Chemie gehören, bleiben ausgeschlossen. Kurzgefasste Referate, sowie zusammenfassende Übersichten sollen über die Arbeiten aller Länder aus der anorganischen, analytischen, physikalischen Chemie, aus der Krystallographie und Mineralogie berichten, so dass — an einem einzigen Ort zusammengefasst — die Errungenschaften auf dem gesamten Gebiet der anorganischen Chemie verfolgt werden können. Durch das zwanglose Erscheinen der Hefte kann eine rasche Veröffentlichung der einlaufenden Arbeiten zugesichert werden.*

*Die Unterzeichneten geben sich der Hoffnung hin, dass auch die weiteren Kreise der Chemiker des In- und Auslandes dem Unternehmen mit Vertrauen entgegenkommen und die zu seiner erfolgreichen Durchführung wünschenswerte Unterstützung gewähren werden. Dann wird das der Zeitschrift gesteckte Ziel, die Entwicklung der anorganischen Chemie thatkräftig zu fördern, erreicht werden.*

*Die Verlagsbuchhandlung:*

**Leopold Voss.**

*Der Herausgeber:*

**Prof. Dr. Gerhard Krüss.**

*Januar 1892.*

*Die Unterzeichneten geben sich der Hoffnung hin, dass auch die weiteren Kreise der Chemiker des In- und Auslandes dem Unternehmen mit Vertrauen entgegenkommen und die zu seiner erfolgreichen Durchführung wünschenswerte Unterstützung gewähren werden. Dann wird das der Zeitschrift gesteckte Ziel, die Entwicklung der anorganischen Chemie thatkräftig zu fördern, erreicht werden.*

*Die Verlagsbuchhandlung:*

**Leopold Voss.**

*Der Herausgeber:*

**Prof. Dr. Gerhard Krüss.**

*Januar 1892.*



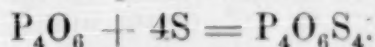


## Über Phosphoroxysulfid.

Von

T. E. THORPE und A. E. TUTTON.<sup>1</sup>

Erhitzt man Phosphorigsäureanhydrid und Schwefel in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Stickstoff, so schmelzen die beiden Substanzen zunächst und bilden getrennte Flüssigkeitsschichten. Bei ungefähr 160° jedoch tritt eine heftige Reaction ein, und die Mischung wird fest; eine Gasentwicklung findet bei dieser Reaction nicht statt. Die feste Substanz ist ein Additionsprodukt, das, wie wir nachweisen werden, die Formel  $P_4O_6S_4$  besitzt. Direkte Versuche haben gezeigt, daß dasselbe quantitativ entsteht nach der Gleichung:



Es kann in großen, schön geformten Krystallen gewonnen werden durch Sublimation im luftleeren Raum, oder durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff. Wir schlagen vor, die Substanz Phosphoroxysulfid zu nennen.

Phosphoroxysulfid kann leicht auf folgende Weise erhalten werden:

3 bis 5 Gramm frisch destilliertes Phosphortrioxyd, das nach der von uns beschriebenen Methode dargestellt ist,<sup>2</sup> werden auf den Boden einer schwer schmelzbaren Glasröhre gebracht, die an einem Ende geschlossen und zuvor mit trockenem Kohlendioxyd, oder Stickstoff angefüllt ist. Die erforderliche Menge von Schwefel, wie sich dieselbe nach obiger Gleichung berechnet, wird dann am besten in Form von kleinen Krystallen hinzugefügt, die Röhre über dem Gebläse zugeschmolzen und mit der unteren Hälfte in ein Glycerinbad getaucht, dessen Temperatur allmählich erhöht wird. Bis zu 150° ist keine Reaction sichtbar, da der Schwefel nur bei 115° schmilzt und eine Schichte unter dem Phosphorigsäureanhydrid bildet. Bei einer Temperatur, welche bei verschiedenen Versuchen zwischen 154° und 168° schwankte, wurde die untere Schwefelschichte plötzlich in das Phosphorigsäureanhydrid geschleudert und die ganze Masse mit einem deutlichen, zischenden Ton heftig bis an die Spitze der Röhre geworfen. Es ist wichtig, daß die angewandten Quanti-

<sup>1</sup> Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von G. Krüss.

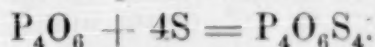
<sup>2</sup> *Journ. chem. Soc., Transactions* (1890) 553.

## Über Phosphoroxysulfid.

Von

T. E. THORPE und A. E. TUTTON.<sup>1</sup>

Erhitzt man Phosphorigsäureanhydrid und Schwefel in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Stickstoff, so schmelzen die beiden Substanzen zunächst und bilden getrennte Flüssigkeitsschichten. Bei ungefähr 160° jedoch tritt eine heftige Reaction ein, und die Mischung wird fest; eine Gasentwicklung findet bei dieser Reaction nicht statt. Die feste Substanz ist ein Additionsprodukt, das, wie wir nachweisen werden, die Formel  $P_4O_6S_4$  besitzt. Direkte Versuche haben gezeigt, daß dasselbe quantitativ entsteht nach der Gleichung:



Es kann in großen, schön geformten Krystallen gewonnen werden durch Sublimation im luftleeren Raum, oder durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff. Wir schlagen vor, die Substanz Phosphoroxysulfid zu nennen.

Phosphoroxysulfid kann leicht auf folgende Weise erhalten werden:

3 bis 5 Gramm frisch destilliertes Phosphortrioxyd, das nach der von uns beschriebenen Methode dargestellt ist,<sup>2</sup> werden auf den Boden einer schwer schmelzbaren Glasröhre gebracht, die an einem Ende geschlossen und zuvor mit trockenem Kohlendioxyd, oder Stickstoff angefüllt ist. Die erforderliche Menge von Schwefel, wie sich dieselbe nach obiger Gleichung berechnet, wird dann am besten in Form von kleinen Krystallen hinzugefügt, die Röhre über dem Gebläse zugeschmolzen und mit der unteren Hälfte in ein Glycerinbad getaucht, dessen Temperatur allmählich erhöht wird. Bis zu 150° ist keine Reaction sichtbar, da der Schwefel nur bei 115° schmilzt und eine Schichte unter dem Phosphorigsäureanhydrid bildet. Bei einer Temperatur, welche bei verschiedenen Versuchen zwischen 154° und 168° schwankte, wurde die untere Schwefelschichte plötzlich in das Phosphorigsäureanhydrid geschleudert und die ganze Masse mit einem deutlichen, zischenden Ton heftig bis an die Spitze der Röhre geworfen. Es ist wichtig, daß die angewandten Quanti-

<sup>1</sup> Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von G. Krüss.

<sup>2</sup> *Journ. chem. Soc., Transactions* (1890) 553.

täten die angegebenen Mengen nicht übersteigen, denn, wenn mehr als 5 Gramm Phosphorigsäureanhydrid und die entsprechende Menge von Schwefel angewendet werden, ist die Reaktion so heftig, daß sie gewöhnlich eine laute Explosion zur Folge hat und die Röhre in Stücke zerbricht. Eine intensiv helle Flamme begleitet die Explosion.

Werden die oben angegebenen Gewichtsmengen angewandt, so ist die Reaktion in zwei oder drei Sekunden beendet, während welcher Zeit sich der Inhalt der Röhre in lebhafter Bewegung befindet. Die innere Wand der Röhre bedeckt sich an den kühleren Stellen mit gefiederten, farblosen Krystallen und zugleich mit kompakten Massen eines gelblich grauen, krystallinisch festen Körpers, der an den stärker erhitzten Teilen der Röhre zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt. Das Erhitzen kann natürlich auch in einem Luftbad ausgeführt werden, aber es ist dann unmöglich die merkwürdigen Erscheinungen zu beobachten, welche die Reaktion begleiten. Das Produkt wird dann in eine ähnliche Röhre umgefüllt, aus dieser hierauf mit einer SPRENGELschen Pumpe die Luft ausgepumpt und die Röhre zugeschmolzen. Erhitzt man die untere Hälfte der luftleeren Röhre, so sublimiert das Oxysulfid in vollständig farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen.

Die Sublimation beginnt bei ungefähr  $90^{\circ}$ , die günstigste Temperatur ist jedoch bei ungefähr  $140^{\circ}$ — $150^{\circ}$ . Ein Teil des Sublimates verdichtet sich zuerst zu einer zähen Flüssigkeit, welche später zu einer farblos glasigen, oder krystallinischen Masse erstarrt; ein großer Teil verdichtet sich jedoch immer in Form von gefiederten Aggregaten — lange Nadeln, die sich quer durch das Rohr erstrecken — oder in isolierten, rektangulären Krystallen. Die Analyse hat gezeigt, daß diese verschiedenen Formen des Sublimates die gleiche Zusammensetzung besitzen.

Phosphoroxysulfid schmilzt bei ungefähr  $102^{\circ}$  und siedet beständig bei  $295^{\circ}$  (corr.). Der Schmelzpunkt ist nicht ganz scharf, da die Substanz etwas zähe zu werden scheint, bevor sie wirklich flüssig wird. Das destillierte Oxysulfid besitzt eine blafsgelbe Farbe und sublimiert beinahe vollständig im Vacuum in der Form der oben beschriebenen farblosen Krystalle.

Bei der Analyse durch Oxydation mittelst Bromwasser, bei der Bestimmung der Phosphorsäure mit einer Magnesiamischung und der Schwefelsäure mit Baryumchlorid lieferte es die folgenden Resultate, welche für die drei verschiedenen Präparate erhalten wurden:

täten die angegebenen Mengen nicht übersteigen, denn, wenn mehr als 5 Gramm Phosphorigsäureanhydrid und die entsprechende Menge von Schwefel angewendet werden, ist die Reaktion so heftig, daß sie gewöhnlich eine laute Explosion zur Folge hat und die Röhre in Stücke zerbricht. Eine intensiv helle Flamme begleitet die Explosion.

Werden die oben angegebenen Gewichtsmengen angewandt, so ist die Reaktion in zwei oder drei Sekunden beendet, während welcher Zeit sich der Inhalt der Röhre in lebhafter Bewegung befindet. Die innere Wand der Röhre bedeckt sich an den kühleren Stellen mit gefiederten, farblosen Krystallen und zugleich mit kompakten Massen eines gelblich grauen, krystallinisch festen Körpers, der an den stärker erhitzten Teilen der Röhre zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt. Das Erhitzen kann natürlich auch in einem Luftbad ausgeführt werden, aber es ist dann unmöglich die merkwürdigen Erscheinungen zu beobachten, welche die Reaktion begleiten. Das Produkt wird dann in eine ähnliche Röhre umgefüllt, aus dieser hierauf mit einer SPRENGELschen Pumpe die Luft ausgepumpt und die Röhre zugeschmolzen. Erhitzt man die untere Hälfte der luftleeren Röhre, so sublimiert das Oxysulfid in vollständig farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen.

Die Sublimation beginnt bei ungefähr  $90^{\circ}$ , die günstigste Temperatur ist jedoch bei ungefähr  $140^{\circ}$ — $150^{\circ}$ . Ein Teil des Sublimates verdichtet sich zuerst zu einer zähen Flüssigkeit, welche später zu einer farblos glasigen, oder krystallinischen Masse erstarrt; ein großer Teil verdichtet sich jedoch immer in Form von gefiederten Aggregaten — lange Nadeln, die sich quer durch das Rohr erstrecken — oder in isolierten, rektangulären Krystallen. Die Analyse hat gezeigt, daß diese verschiedenen Formen des Sublimates die gleiche Zusammensetzung besitzen.

Phosphoroxysulfid schmilzt bei ungefähr  $102^{\circ}$  und siedet beständig bei  $295^{\circ}$  (corr.). Der Schmelzpunkt ist nicht ganz scharf, da die Substanz etwas zähe zu werden scheint, bevor sie wirklich flüssig wird. Das destillierte Oxysulfid besitzt eine blafsgelbe Farbe und sublimiert beinahe vollständig im Vacuum in der Form der oben beschriebenen farblosen Krystalle.

Bei der Analyse durch Oxydation mittelst Bromwasser, bei der Bestimmung der Phosphorsäure mit einer Magnesiamischung und der Schwefelsäure mit Baryumchlorid lieferte es die folgenden Resultate, welche für die drei verschiedenen Präparate erhalten wurden:

	I.	II.	III.	Berechnet für $P_4O_6S_4$
Phosphor	35.81	35.71	35.94	35.63
Schwefel	36.08	36.88	36.36	36.78

Wir vermuteten zuerst, die Substanz könnte ein gemischtes Anhydrid sein, das heisst ein Phosphorsäureanhydrid, in welchem ein Teil des Sauerstoffs durch eine äquivalente Menge Schwefel ersetzt ist, oder  $P_2O_3S_2$ . Dafs die Substanz in der That die Zusammensetzung  $P_4O_6S_4$  besitzt, oder mit anderen Worten ein Additionsprodukt von Phosphorigsäureanhydrid und Schwefel ist, das wurde durch Dampfdichtebestimmungen festgestellt. Diese wurden nach der VICTOR MEYERSchen Methode in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff und bei einer Temperatur von  $350^{\circ}$ — $400^{\circ}$  unter Benützung eines Bades von geschmolzenem Blei ausgeführt. Eine Zersetzung war bei dieser Temperatur nicht zu bemerken; beim Abkühlen fand sich die unveränderte Substanz krystallisiert an den Wänden der cylindrischen Röhre vor.

Hierbei wurden die folgenden Resultate erhalten:

	I.	II.	III.	Berechnet für $P_4O_6S_4$
Gewicht der Substanz	0.2853	0.3558	0.2700	
Dichtigkeit, $H = 1$	180.4	171.9	170.8	174
„ Luft = 1	12.5	11.9	11.8	12.1

Die Bestimmungen II und III wurden mit Krystallen ausgeführt, welche durch Sublimation des destillierten Oxysulfides im Vacuum erhalten worden waren.

Phosphoroxysulfid zerfließt rasch an der Luft und riecht dann nach Schwefelwasserstoff. Es wird schnell von Wasser aufgelöst, indem es Schwefelwasserstoff und zuerst Metaphosphorsäure bildet.



Die Metaphosphorsäure geht eventuell rasch in Orthophosphorsäure über, wenn die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft wird.

Phosphoroxysulfid ist leicht löslich im doppelten Volumen von Schwefelkohlenstoff, aus welchem es unverändert auskrystallisiert. Es ist ebenfalls löslich in Benzin, auf welches es jedoch einwirkt, indem die Flüssigkeit dunkel wird und sich schwefelhaltige Produkte bilden.

Die isolierten, farblosen Krystalle von Phosphoroxysulfid, wie sie durch Sublimation im Vacuum erhalten werden, bestehen aus rektangulären Prismen, die häufig eine Länge von 2—3 Millimeter und eine Dicke von 1—2 Millimeter erreichen; gelegentlich wurden viel gröfsere Krystalle gewonnen. Eine grofse Anzahl von Krystallen wurde goniometrisch untersucht und trotz ihres schnellen Zerfließens

	I.	II.	III.	Berechnet für $P_4O_6S_4$
Phosphor	35.81	35.71	35.94	35.63
Schwefel	36.08	36.88	36.36	36.78

Wir vermuteten zuerst, die Substanz könnte ein gemischtes Anhydrid sein, das heisst ein Phosphorsäureanhydrid, in welchem ein Teil des Sauerstoffs durch eine äquivalente Menge Schwefel ersetzt ist, oder  $P_2O_3S_2$ . Dafs die Substanz in der That die Zusammensetzung  $P_4O_6S_4$  besitzt, oder mit anderen Worten ein Additionsprodukt von Phosphorigsäureanhydrid und Schwefel ist, das wurde durch Dampfdichtebestimmungen festgestellt. Diese wurden nach der VICTOR MEYERSchen Methode in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff und bei einer Temperatur von  $350^{\circ}$ — $400^{\circ}$  unter Benützung eines Bades von geschmolzenem Blei ausgeführt. Eine Zersetzung war bei dieser Temperatur nicht zu bemerken; beim Abkühlen fand sich die unveränderte Substanz krystallisiert an den Wänden der cylindrischen Röhre vor.

Hierbei wurden die folgenden Resultate erhalten:

	I.	II.	III.	Berechnet für $P_4O_6S_4$
Gewicht der Substanz	0.2853	0.3558	0.2700	
Dichtigkeit, $H = 1$	180.4	171.9	170.8	174
„ Luft = 1	12.5	11.9	11.8	12.1

Die Bestimmungen II und III wurden mit Krystallen ausgeführt, welche durch Sublimation des destillierten Oxysulfides im Vacuum erhalten worden waren.

Phosphoroxysulfid zerfließt rasch an der Luft und riecht dann nach Schwefelwasserstoff. Es wird schnell von Wasser aufgelöst, indem es Schwefelwasserstoff und zuerst Metaphosphorsäure bildet.



Die Metaphosphorsäure geht eventuell rasch in Orthophosphorsäure über, wenn die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft wird.

Phosphoroxysulfid ist leicht löslich im doppelten Volumen von Schwefelkohlenstoff, aus welchem es unverändert auskrystallisiert. Es ist ebenfalls löslich in Benzin, auf welches es jedoch einwirkt, indem die Flüssigkeit dunkel wird und sich schwefelhaltige Produkte bilden.

Die isolierten, farblosen Krystalle von Phosphoroxysulfid, wie sie durch Sublimation im Vacuum erhalten werden, bestehen aus rektangulären Prismen, die häufig eine Länge von 2—3 Millimeter und eine Dicke von 1—2 Millimeter erreichen; gelegentlich wurden viel gröfsere Krystalle gewonnen. Eine grofse Anzahl von Krystallen wurde goniometrisch untersucht und trotz ihres schnellen Zerfließens

gemessen. Dieses Resultat wurde erhalten durch Anwendung der sinnreichen kleinen Vorrichtung, wie sie von FUESS in Berlin an dem grossen Horizontal-Kreis-Goniometer angebracht ist. Der wesentliche Teil der Vorrichtung besteht aus einer kleinen geschlossenen Glaszelle, welche so konstruiert ist, dass sie unten ein Trockenmittel aufnimmt, wie beispielsweise Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid, und dass sie auf den justierbaren Tisch anstatt des gewöhnlichen Krystallhalters passt. Der Krystall befindet sich während der Messung in dieser Trockenkammer, und der Lichtstrahl geht vom Kollimator zum Krystall und vom Krystall gerade auf das Beobachtungsfernrohr durch zwei nahe anliegende Wandungen des Gefässes, welche aus Spiegelglas bestehen.

Bei der Untersuchung aller Krystalle wurden keine Flächen beobachtet, ausser denjenigen von rektangulären Prismen und der Basis, da alle die vielen Winkel, welche gemessen wurden, nahezu und in verschiedenen Fällen, genau  $90^\circ$  waren. Prüft man die Krystalle im parallel polarisierten Licht, indem man durch eine der drei Flächenpaare sieht, so findet man, dass die Krystalle immer isotrop sind, während die anderen Flächen parallel zu den Prismenkanten auslöschen. Im konvergierenden Licht sind die einachsig konzentrischen Ringe mit dem dunklen Kreuze durch die isotrope Fläche sichtbar, vorausgesetzt, dass der Krystall in dieser Richtung wenigstens zwei Millimeter dick ist; ist er dünner, so ist nur das Kreuz sichtbar, was von der schwachen, doppelten Brechung herrührt. Dreht man den Krystall, so erscheint das Kreuz feststehend und öffnet sich nicht zu einer Hyperbel, wenn es nicht falsch eingestellt ist. Die Krystalle erscheinen deshalb einachsig; sind sie dennoch zweiachsig, so müssen die Winkel zwischen den optischen Achsen sehr klein sein. Sie sind deshalb wahrscheinlich tetragonale Prismen, welche durch die Basis begrenzt sind.

Obgleich mehrere gesonderte Präparate dargestellt wurden, so konnten doch niemals andere Flächen beobachtet werden; alle Krystalle waren homogen und zeigten nur Prismenflächen und die Basis. Um, wenn möglich, Krystalle, welche andere Formen zeigen und die Bestimmung der Achsenverhältnisse ermöglichen, zu erhalten, wurde eine beträchtliche Quantität Oxysulfid, das man durch Sublimation im Vacuum erhalten hatte, in Schwefelkohlenstoff aufgelöst, und der letztere langsam im Vacuum von dem einen Glied eines Winkelrohres zum anderen verdampft, indem man das zweite Glied mit Eis abkühlte.

gemessen. Dieses Resultat wurde erhalten durch Anwendung der sinnreichen kleinen Vorrichtung, wie sie von FUESS in Berlin an dem grossen Horizontal-Kreis-Goniometer angebracht ist. Der wesentliche Teil der Vorrichtung besteht aus einer kleinen geschlossenen Glaszelle, welche so konstruiert ist, dass sie unten ein Trockenmittel aufnimmt, wie beispielsweise Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid, und dass sie auf den justierbaren Tisch anstatt des gewöhnlichen Krystallhalters passt. Der Krystall befindet sich während der Messung in dieser Trockenkammer, und der Lichtstrahl geht vom Kollimator zum Krystall und vom Krystall gerade auf das Beobachtungsfernrohr durch zwei nahe anliegende Wandungen des Gefässes, welche aus Spiegelglas bestehen.

Bei der Untersuchung aller Krystalle wurden keine Flächen beobachtet, ausser denjenigen von rektangulären Prismen und der Basis, da alle die vielen Winkel, welche gemessen wurden, nahezu und in verschiedenen Fällen, genau  $90^\circ$  waren. Prüft man die Krystalle im parallel polarisierten Licht, indem man durch eine der drei Flächenpaare sieht, so findet man, dass die Krystalle immer isotrop sind, während die anderen Flächen parallel zu den Prismenkanten auslöschen. Im konvergierenden Licht sind die einachsig konzentrischen Ringe mit dem dunklen Kreuze durch die isotrope Fläche sichtbar, vorausgesetzt, dass der Krystall in dieser Richtung wenigstens zwei Millimeter dick ist; ist er dünner, so ist nur das Kreuz sichtbar, was von der schwachen, doppelten Brechung herrührt. Dreht man den Krystall, so erscheint das Kreuz feststehend und öffnet sich nicht zu einer Hyperbel, wenn es nicht falsch eingestellt ist. Die Krystalle erscheinen deshalb einachsig; sind sie dennoch zweiachsig, so müssen die Winkel zwischen den optischen Achsen sehr klein sein. Sie sind deshalb wahrscheinlich tetragonale Prismen, welche durch die Basis begrenzt sind.

Obgleich mehrere gesonderte Präparate dargestellt wurden, so konnten doch niemals andere Flächen beobachtet werden; alle Krystalle waren homogen und zeigten nur Prismenflächen und die Basis. Um, wenn möglich, Krystalle, welche andere Formen zeigen und die Bestimmung der Achsenverhältnisse ermöglichen, zu erhalten, wurde eine beträchtliche Quantität Oxysulfid, das man durch Sublimation im Vacuum erhalten hatte, in Schwefelkohlenstoff aufgelöst, und der letztere langsam im Vacuum von dem einen Glied eines Winkelrohres zum anderen verdampft, indem man das zweite Glied mit Eis abkühlte.

Es wurden abermals grofse, wohlausgebildete Krystalle erhalten, aber auch diese bestanden, wie die durch Sublimation erhaltenen, aus tetragonalen Prismen, welche durch die Basis begrenzt waren und sonst keine anderen Flächen aufwiesen.

Wie oben erwähnt, setzt sich das Oxysulfid zuweilen als eine farblose, zähe Flüssigkeit an und zwar besonders in jenem Teil der Röhre, welcher der Oberfläche des Glycerinbades zunächst ist. Beim Abkühlen erstarrt diese Flüssigkeit zu einem durchsichtigen Glase, welches bald früher, bald später zu Krystallen derselben Form wie die isoliert dargestellten entglast. Gewöhnlich geht die Bildung der Krystalle in ungefähr einer Stunde vor sich. In einem Fall jedoch erfolgte die Entglasung plötzlich einige Tage nach der Darstellung der Substanz, und es bildeten sich hierbei seltsam gefiederte Aggregate der tetragonalen Krystalle.

Die Thatsache, dafs die isolierten Krystalle, die glasige Modifikation und die gefiederte Form identisch sind, wurde durch direkte Analyse bewiesen. Die gefiederten Gebilde sind lediglich Aggregate von kleinen tetragonalen Prismen, und die Nadeln sind ebensolche Prismen, welche stark in der Richtung der vertikalen Achse entwickelt sind.

*Royal College of Sciences. S. Kensington-London.*

Es wurden abermals grofse, wohlausgebildete Krystalle erhalten, aber auch diese bestanden, wie die durch Sublimation erhaltenen, aus tetragonalen Prismen, welche durch die Basis begrenzt waren und sonst keine anderen Flächen aufwiesen.

Wie oben erwähnt, setzt sich das Oxysulfid zuweilen als eine farblose, zähe Flüssigkeit an und zwar besonders in jenem Teil der Röhre, welcher der Oberfläche des Glycerinbades zunächst ist. Beim Abkühlen erstarrt diese Flüssigkeit zu einem durchsichtigen Glase, welches bald früher, bald später zu Krystallen derselben Form wie die isoliert dargestellten entglast. Gewöhnlich geht die Bildung der Krystalle in ungefähr einer Stunde vor sich. In einem Fall jedoch erfolgte die Entglasung plötzlich einige Tage nach der Darstellung der Substanz, und es bildeten sich hierbei seltsam gefiederte Aggregate der tetragonalen Krystalle.

Die Thatsache, dafs die isolierten Krystalle, die glasige Modifikation und die gefiederte Form identisch sind, wurde durch direkte Analyse bewiesen. Die gefiederten Gebilde sind lediglich Aggregate von kleinen tetragonalen Prismen, und die Nadeln sind ebensolche Prismen, welche stark in der Richtung der vertikalen Achse entwickelt sind.

*Royal College of Sciences. S. Kensington-London.*

## Zur Kenntnis der Doppelsäuren des siebenatomigen Jods.

Von

C. W. BLOMSTRAND.

(Nach einer am 14. Oktober 1891 der Akademie der Wissenschaften in Stockholm überreichten Abhandlung.)

Um möglichst entscheidende Beweise zu suchen für die Fünf- und Siebenatomigkeit des Jodes und damit auch für die Berechtigung meiner Auffassung von der Sättigungskapazität der Grundstoffe im allgemeinen — eine Frage, worauf ich vielleicht ein anderes Mal etwas näher eingehen möchte — habe ich schon vor langem den Sauerstoffsäuren des Jodes meine besondere Aufmerksamkeit gewidmet.<sup>1</sup> Beim völligen Fehlen von anderen, den höchsten Atomwerten entsprechenden Verbindungen, als denjenigen mit Sauerstoff, dessen Bedeutung für diese Frage ja von Anfang an geleugnet worden war, mußte es mittlerweile sich von selbst ergeben, daß dergleichen Beweise nur auf indirektem Wege zu finden wären, d. h. durch sorgfältiges Studium der Säuren als solchen im Vergleich mit anderen näher verwandten, die schon im voraus bezüglich ihrer Zusammensetzungs- und Wirkungsart mit hinlänglicher Sicherheit als bekannt angesehen werden konnten.

Als besonders wichtige Umstände ergaben sich dabei teils die in verschiedener Weise wechselnde Festigkeit, mit welcher die Sauerstoffatome des Anhydrides gebunden sind, d. h. mit anderen Worten neben dem Atomwerte des Grundstoffes selbst die nähere Zusammensetzung des für die Sättigungskapazität maßgebenden Radikales der Säure, sowie in nahem Zusammenhange damit die auf Unkosten der außer dem Radikale stehenden Hydroxyle unter Austritt von Wasser entstehenden Anhydroderivate.

Als Hauptergebnisse der oben zitierten älteren Untersuchungen wäre also zunächst folgendes zu erwähnen:

Wie sich in Bezug auf die Säuren der fünfatomige Phosphor zum fünfatomigen Stickstoff verhält, so verhält sich bei den höchsten Sättigungsstufen (5 und 7) das Jod in gleicher Weise zum Chlor (und Brom), oder, kurz gefaßt: das Jod ist als der Phosphor der Chlorgruppe zu bezeichnen.

<sup>1</sup> Vergl. *Ber. chem. Ges.* (1870) 317—320 und die Abhandlungen über die Überjodsäure, *Journ. pr. Chem.* **43**, 433 und über die Jodsäure, dasselbe Journal **40**, 305.

## Zur Kenntnis der Doppelsäuren des siebenatomigen Jods.

Von

C. W. BLOMSTRAND.

(Nach einer am 14. Oktober 1891 der Akademie der Wissenschaften in Stockholm überreichten Abhandlung.)

Um möglichst entscheidende Beweise zu suchen für die Fünf- und Siebenatomigkeit des Jodes und damit auch für die Berechtigung meiner Auffassung von der Sättigungskapazität der Grundstoffe im allgemeinen — eine Frage, worauf ich vielleicht ein anderes Mal etwas näher eingehen möchte — habe ich schon vor langem den Sauerstoffsäuren des Jodes meine besondere Aufmerksamkeit gewidmet.<sup>1</sup> Beim völligen Fehlen von anderen, den höchsten Atomwerten entsprechenden Verbindungen, als denjenigen mit Sauerstoff, dessen Bedeutung für diese Frage ja von Anfang an geleugnet worden war, mußte es mittlerweile sich von selbst ergeben, daß dergleichen Beweise nur auf indirektem Wege zu finden wären, d. h. durch sorgfältiges Studium der Säuren als solchen im Vergleich mit anderen näher verwandten, die schon im voraus bezüglich ihrer Zusammensetzungs- und Wirkungsart mit hinlänglicher Sicherheit als bekannt angesehen werden konnten.

Als besonders wichtige Umstände ergaben sich dabei teils die in verschiedener Weise wechselnde Festigkeit, mit welcher die Sauerstoffatome des Anhydrides gebunden sind, d. h. mit anderen Worten neben dem Atomwerte des Grundstoffes selbst die nähere Zusammensetzung des für die Sättigungskapazität maßgebenden Radikales der Säure, sowie in nahem Zusammenhange damit die auf Unkosten der außer dem Radikale stehenden Hydroxyle unter Austritt von Wasser entstehenden Anhydroderivate.

Als Hauptergebnisse der oben zitierten älteren Untersuchungen wäre also zunächst folgendes zu erwähnen:

Wie sich in Bezug auf die Säuren der fünfatomige Phosphor zum fünfatomigen Stickstoff verhält, so verhält sich bei den höchsten Sättigungsstufen (5 und 7) das Jod in gleicher Weise zum Chlor (und Brom), oder, kurz gefaßt: das Jod ist als der Phosphor der Chlorgruppe zu bezeichnen.

<sup>1</sup> Vergl. *Ber. chem. Ges.* (1870) 317—320 und die Abhandlungen über die Überjodsäure, *Journ. pr. Chem.* **43**, 433 und über die Jodsäure, dasselbe Journal **40**, 305.

Das in mancherlei Hinsicht eigentümliche Verhalten der Jodsäure erklärt sich einfach dadurch, daß sie nicht der Salpetersäure, sondern der Metaphosphorsäure entspricht. Wie sich diese Säure als einfaches Anhydroderivat  $\text{PO} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  von der normalen Phosphorsäure  $\text{PO}(\text{OH})_3$ , in so deutlich hervortretender Weise durch die grössere Beweglichkeit des einen Sauerstoffatoms<sup>1</sup> vor der Salpetersäure auszeichnet, so muß dieses augenscheinlich auch bei der Jodsäure, ungeachtet des Fehlens der entsprechenden Orthoform, in ähnlicher Weise der Fall sein. In beiden gehört nur ein einziges Sauerstoffatom dem eigentlichen Radikale an, wenn auch natürlich nichts hindert,  $\text{PO}_2$  und  $\text{JO}_2$ , in Bezug auf OH, wie  $\text{PO}_3$  und  $\text{JO}_3$ , in Bezug auf H, als Radikale zu bezeichnen, oder mit anderen Worten, in beiden ist nur ein Sauerstoffatom für gewöhnliche Fälle des Austausches unfähig. Die völlig rationellen Formeln der Säuren wären also: Salpetersäure  $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$  und Chlorsäure  $\text{HO} \cdot \text{ClO}_2$ , Metaphosphorsäure  $\text{HO} \cdot \text{PO} \cdot \text{O}$  und Jodsäure  $\text{HO} \cdot \text{JO} \cdot \text{O}$ .

Dagegen ist die Überjodsäure in allem und jedem ein vollkommenes Analogon der Orthophosphorsäure, natürlich abgerechnet die auf dem höheren Atomwerte des Grundstoffes beruhende höhere Sättigungskapazität der Säure. Gleichwie im vorigen Falle sind PO und JO die Radikale, aber beide mit voller Thätigkeit, also hier mit 5, wie dort mit 3 Hydroxylen wirkend, und dennoch, beide, was sehr bemerkenswert ist, gegen Alkalimetalle (am entschiedensten Natrium) normal nur zweibasisch. So entsprechen sich auch die beim Austritt von Wasser entstehenden vier, beziehungsweise zwei Anhydroderivate. Wie sich aus der viel schwächeren Bindung des Sauerstoffes in natürlicher Weise erklärt, treten jedoch die Anhydrosäuren hier nicht, wie beim Phosphor, als selbständige Säuren auf, wenn auch, und zwar augenscheinlich aus ganz demselben Grunde, dahingehörige Salze, wie z. B. das Kalisalz<sup>2</sup>  $\text{KO} \cdot \text{JO} \cdot \text{O}_2$  aus  $\text{KO} \cdot \text{JO}(\text{OH})_4$ , viel leichter (d. h. bei weniger hohen Wärmegraden) entstehen können. Übrigens läßt es sich wohl kaum leugnen, daß überhaupt die Anhydroderivate der Überjodsäure eine bei weitem nicht so hervorragende Rolle spielen, wie sie ihnen bei öfters sehr komplizierten Formeln gewöhnlich zuerkannt wird. So ist es z. B. schwierig einzusehen, warum das gewöhn-

<sup>1</sup> Wie bei den so leicht entstehenden polymeren Formen.

<sup>2</sup> Was sich auch besonders leicht erklärt.

Das in mancherlei Hinsicht eigentümliche Verhalten der Jodsäure erklärt sich einfach dadurch, daß sie nicht der Salpetersäure, sondern der Metaphosphorsäure entspricht. Wie sich diese Säure als einfaches Anhydroderivat  $\text{PO} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  von der normalen Phosphorsäure  $\text{PO}(\text{OH})_3$ , in so deutlich hervortretender Weise durch die grössere Beweglichkeit des einen Sauerstoffatoms<sup>1</sup> vor der Salpetersäure auszeichnet, so muß dieses augenscheinlich auch bei der Jodsäure, ungeachtet des Fehlens der entsprechenden Orthoform, in ähnlicher Weise der Fall sein. In beiden gehört nur ein einziges Sauerstoffatom dem eigentlichen Radikale an, wenn auch natürlich nichts hindert,  $\text{PO}_2$  und  $\text{JO}_2$ , in Bezug auf OH, wie  $\text{PO}_3$  und  $\text{JO}_3$ , in Bezug auf H, als Radikale zu bezeichnen, oder mit anderen Worten, in beiden ist nur ein Sauerstoffatom für gewöhnliche Fälle des Austausches unfähig. Die völlig rationellen Formeln der Säuren wären also: Salpetersäure  $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$  und Chlorsäure  $\text{HO} \cdot \text{ClO}_2$ , Metaphosphorsäure  $\text{HO} \cdot \text{PO} \cdot \text{O}$  und Jodsäure  $\text{HO} \cdot \text{JO} \cdot \text{O}$ .

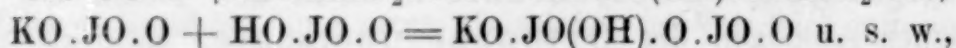
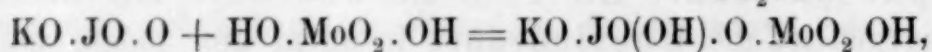
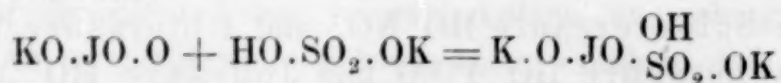
Dagegen ist die Überjodsäure in allem und jedem ein vollkommenes Analogon der Orthophosphorsäure, natürlich abgerechnet die auf dem höheren Atomwerte des Grundstoffes beruhende höhere Sättigungskapazität der Säure. Gleichwie im vorigen Falle sind PO und JO die Radikale, aber beide mit voller Thätigkeit, also hier mit 5, wie dort mit 3 Hydroxylen wirkend, und dennoch, beide, was sehr bemerkenswert ist, gegen Alkalimetalle (am entschiedensten Natrium) normal nur zweibasisch. So entsprechen sich auch die beim Austritt von Wasser entstehenden vier, beziehungsweise zwei Anhydroderivate. Wie sich aus der viel schwächeren Bindung des Sauerstoffes in natürlicher Weise erklärt, treten jedoch die Anhydrosäuren hier nicht, wie beim Phosphor, als selbständige Säuren auf, wenn auch, und zwar augenscheinlich aus ganz demselben Grunde, dahingehörige Salze, wie z. B. das Kalisalz<sup>2</sup>  $\text{KO} \cdot \text{JO} \cdot \text{O}_2$  aus  $\text{KO} \cdot \text{JO}(\text{OH})_4$ , viel leichter (d. h. bei weniger hohen Wärmegraden) entstehen können. Übrigens läßt es sich wohl kaum leugnen, daß überhaupt die Anhydroderivate der Überjodsäure eine bei weitem nicht so hervorragende Rolle spielen, wie sie ihnen bei öfters sehr komplizierten Formeln gewöhnlich zuerkannt wird. So ist es z. B. schwierig einzusehen, warum das gewöhn-

<sup>1</sup> Wie bei den so leicht entstehenden polymeren Formen.

<sup>2</sup> Was sich auch besonders leicht erklärt.

liche Natriumsalz als wasserhaltiges Anhydrosalz  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$  statt  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{JO}$  bezeichnet werden soll, während es doch niemandem einfällt, das gewöhnliche Natriumphosphat mit der entsprechenden Formel  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  statt  $\text{Na}_2\text{H}\text{O}_3\text{PO}$  zu schreiben.

Was mich vor allem zu der oben erwähnten Auffassung von der Jodsäure von Anfang an veranlafte, war die für diese Säure so eigentümlich bezeichnende, besondere Art von sauren Salzen, oder, wie es heißen konnte, Salze von Doppelsäuren. Von diesen kamen zu dem neben den Bi- und Trijodaten seit lange bekannten, wenn auch erst von MARIGNAC richtig bestimmten Schwefelsäuresalz die von mir neu dargestellten Salze mit Chromsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure hinzu. Nur aus dem besonderen Baue der Jodsäure, indem sie zugleich Hydrat und Anhydrid ist, liefs sich die Möglichkeit ihrer Entstehung befriedigend erklären, nach den Formeln:



ganz wie z. B. aus Äthylidenoxyd und Kalium-Hydrosulfit,  $\text{C}_2\text{H}_4.\text{O} + \text{HO.SO.OK}$  das kombinierte Oxysulfit  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH}).\text{O.SO.OK}$  entsteht.

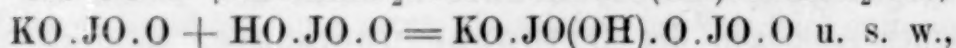
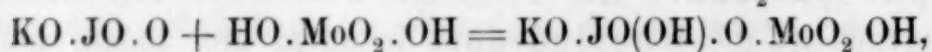
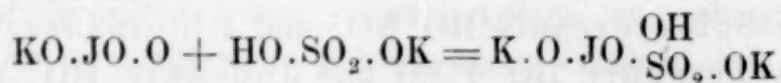
Unter solchen Umständen konnte der Gedanke nicht fern liegen, dafs auch die unzweifelhaft mehratomige Überjodsäure in ähnlicher Weise kombinierte Verbindungen bilden könnte. Versuche in dieser Richtung wurden auch schon zur Zeit meiner Arbeit über die Jodsäure angestellt. Indem ich, von der Erfahrung bei der Jodsäure irregeleitet, zunächst auf das Verhalten gegen Chromsäure prüfte, blieben diese Versuche jedoch ohne Resultat; sie wurden deshalb, sowie auch aus anderen Gründen nicht weiter fortgesetzt.

Als ich nun später ernstlich auf diese Frage zurückkam, gab sich bald zu erkennen, dafs die Überjodsäure wohl nicht mit Chromsäure und Schwefelsäure, aber sehr leicht mit Molybdän- und Wolframsäure sich kombinieren läfst. Die sonst so entschieden ausgesprochene Analogie mit der Phosphorsäure macht sich also auch in diesem Falle geltend.

Zur Darstellung der fraglichen Verbindungen braucht man überhaupt nur das als Ausgangspunkt angewandte Perjodat (oder beim Fehlen eines solchen die freie Säure mit der nötigen Menge

liche Natriumsalz als wasserhaltiges Anhydrosalz  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$  statt  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{JO}$  bezeichnet werden soll, während es doch niemandem einfällt, das gewöhnliche Natriumphosphat mit der entsprechenden Formel  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  statt  $\text{Na}_2\text{H}\text{O}_3\text{PO}$  zu schreiben.

Was mich vor allem zu der oben erwähnten Auffassung von der Jodsäure von Anfang an veranlafte, war die für diese Säure so eigentümlich bezeichnende, besondere Art von sauren Salzen, oder, wie es heißen konnte, Salze von Doppelsäuren. Von diesen kamen zu dem neben den Bi- und Trijodaten seit lange bekannten, wenn auch erst von MARIGNAC richtig bestimmten Schwefelsäuresalz die von mir neu dargestellten Salze mit Chromsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure hinzu. Nur aus dem besonderen Baue der Jodsäure, indem sie zugleich Hydrat und Anhydrid ist, liefs sich die Möglichkeit ihrer Entstehung befriedigend erklären, nach den Formeln:



ganz wie z. B. aus Äthylidenoxyd und Kalium-Hydrosulfit,  $\text{C}_2\text{H}_4.\text{O} + \text{HO.SO.OK}$  das kombinierte Oxysulfit  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH}).\text{O.SO.OK}$  entsteht.

Unter solchen Umständen konnte der Gedanke nicht fern liegen, dafs auch die unzweifelhaft mehratomige Überjodsäure in ähnlicher Weise kombinierte Verbindungen bilden könnte. Versuche in dieser Richtung wurden auch schon zur Zeit meiner Arbeit über die Jodsäure angestellt. Indem ich, von der Erfahrung bei der Jodsäure irregeleitet, zunächst auf das Verhalten gegen Chromsäure prüfte, blieben diese Versuche jedoch ohne Resultat; sie wurden deshalb, sowie auch aus anderen Gründen nicht weiter fortgesetzt.

Als ich nun später ernstlich auf diese Frage zurückkam, gab sich bald zu erkennen, dafs die Überjodsäure wohl nicht mit Chromsäure und Schwefelsäure, aber sehr leicht mit Molybdän- und Wolframsäure sich kombinieren läfst. Die sonst so entschieden ausgesprochene Analogie mit der Phosphorsäure macht sich also auch in diesem Falle geltend.

Zur Darstellung der fraglichen Verbindungen braucht man überhaupt nur das als Ausgangspunkt angewandte Perjodat (oder beim Fehlen eines solchen die freie Säure mit der nötigen Menge

des Hydrates oder Karbonates der Base) mit der Metallsäure und Wasser zu erhitzen. Obgleich, wie bei Anwendung des gewöhnlichen Na-Perjodates, beide Gemengteile in Wasser fast unlöslich sind, tritt doch bei gelinder Erhitzung und gehörigem Umschütteln binnen kurzer Zeit Lösung des Ganzen ein, natürlich vorausgesetzt, daß sie sich in passender Menge vorfinden. Wenn jedoch durch die Analyse des zuerst erhaltenen Salzes ungefähr bestimmt war, in welcher Menge die Metallsäure aufgenommen wird, sowie in welcher Quantität Alkali im Salze vorhanden ist, so liefs sich nicht nur das Perjodat und die Säure, sondern auch die Menge des, aufer dem im Perjodate schon vorhandenen, zur Sättigung nötigen Alkalis im voraus berechnen. Für Gelingen des Versuches ist jedenfalls eine gewisse Vorsicht unumgänglich nötig, weil sonst leicht unter Umständen, die sich allerdings schwierig genauer verfolgen lassen, Zersetzung unter Abscheidung von unlöslichen, weissen Körpern eintreten kann. So hat es sich vorteilhaft gezeigt, das Alkali in etwas geringerer Menge als berechnet hinzuzufügen, und zwar nicht sofort, sondern erst nachdem die Reaktion wenigstens der Hauptsache nach schon vor sich gegangen ist. Auch muß man überhaupt beim Erhitzen vorsichtig verfahren, allenfalls nicht die Verdampfung durch Wärme zu weit treiben. Gute Krystalle erhält man natürlich immer am besten, wenn man im ganzen freiwillig verdampfen läfst. Die in dieser Weise entstehenden Zersetzungsprodukte habe ich noch nicht Anlaß gefunden näher zu prüfen. Der geringe Jodgehalt scheint doch darauf zu deuten, daß am wahrscheinlichsten Gemische von jodfreien mit noch jodhaltigen sauren Salzen der Metallsäure vorliegen.

Die bis jetzt genauer untersuchten Verbindungen sind überhaupt nur solche, deren Eigenschaften derart sind, daß über ihre Reinheit kein Zweifel obwaltet.

Ähnlicher Art ist auch die von Anfang an bestimmende Ursache, daß ich mich bei der eingehenderen Untersuchung, deren Ergebnisse hier dargelegt werden sollen, auf die Verbindungen mit Molybdänsäure beschränkt habe, indem bei dieser Säure im allgemeinen bei weitem besser krystallisierende Körper entstehen, als bei der Wolframsäure. Es wird deshalb im folgenden einstweilen nur von den Kombinationen der Überjodsäure mit der Molybdänsäure die Rede sein

---

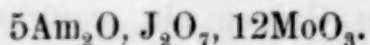
des Hydrates oder Karbonates der Base) mit der Metallsäure und Wasser zu erhitzen. Obgleich, wie bei Anwendung des gewöhnlichen Na-Perjodates, beide Gemengteile in Wasser fast unlöslich sind, tritt doch bei gelinder Erhitzung und gehörigem Umschütteln binnen kurzer Zeit Lösung des Ganzen ein, natürlich vorausgesetzt, daß sie sich in passender Menge vorfinden. Wenn jedoch durch die Analyse des zuerst erhaltenen Salzes ungefähr bestimmt war, in welcher Menge die Metallsäure aufgenommen wird, sowie in welcher Quantität Alkali im Salze vorhanden ist, so liefs sich nicht nur das Perjodat und die Säure, sondern auch die Menge des, aufer dem im Perjodate schon vorhandenen, zur Sättigung nötigen Alkalis im voraus berechnen. Für Gelingen des Versuches ist jedenfalls eine gewisse Vorsicht unumgänglich nötig, weil sonst leicht unter Umständen, die sich allerdings schwierig genauer verfolgen lassen, Zersetzung unter Abscheidung von unlöslichen, weissen Körpern eintreten kann. So hat es sich vorteilhaft gezeigt, das Alkali in etwas geringerer Menge als berechnet hinzuzufügen, und zwar nicht sofort, sondern erst nachdem die Reaktion wenigstens der Hauptsache nach schon vor sich gegangen ist. Auch muß man überhaupt beim Erhitzen vorsichtig verfahren, allenfalls nicht die Verdampfung durch Wärme zu weit treiben. Gute Krystalle erhält man natürlich immer am besten, wenn man im ganzen freiwillig verdampfen läfst. Die in dieser Weise entstehenden Zersetzungsprodukte habe ich noch nicht Anlaß gefunden näher zu prüfen. Der geringe Jodgehalt scheint doch darauf zu deuten, daß am wahrscheinlichsten Gemische von jodfreien mit noch jodhaltigen sauren Salzen der Metallsäure vorliegen.

Die bis jetzt genauer untersuchten Verbindungen sind überhaupt nur solche, deren Eigenschaften derart sind, daß über ihre Reinheit kein Zweifel obwaltet.

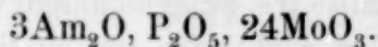
Ähnlicher Art ist auch die von Anfang an bestimmende Ursache, daß ich mich bei der eingehenderen Untersuchung, deren Ergebnisse hier dargelegt werden sollen, auf die Verbindungen mit Molybdänsäure beschränkt habe, indem bei dieser Säure im allgemeinen bei weitem besser krystallisierende Körper entstehen, als bei der Wolframsäure. Es wird deshalb im folgenden einstweilen nur von den Kombinationen der Überjodsäure mit der Molybdänsäure die Rede sein

---

Einige mehr alleinstehende Ausnahmen abgerechnet, entsprechen die bisher vollständiger untersuchten Molybdato- oder kürzer: Molybdän-Perjodate, ohne Rücksicht auf den Wassergehalt, folgender Formel, z. B. des Ammoniumsalzes:

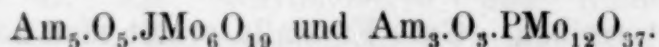


Der Vergleich liegt nahe mit dem wohlbekannten, für die Analyse so wichtigen Molybdänphosphate:

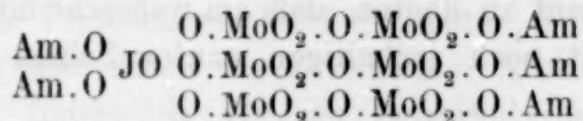


Es liegt offen zu Tage, daß, gleichwie bei der Phosphorsäure, die Eigenschaft derselben als dreiatomige Säure (mit dem Radikale PO des fünfatomigen P) für die Zusammensetzung des Salzes von entscheidender Bedeutung ist, in ganz ähnlicher Weise bei der Überjodsäure die Zusammensetzung des kombinierten Salzes mit der Eigenschaft dieser Säure als fünfatomige Säure (mit dem Radikale JO des siebenatomigen J) innigst zusammenhängen muß. Was dort die 3-Zahl bedeutet, bedeutet augenscheinlich hier die 5-Zahl.

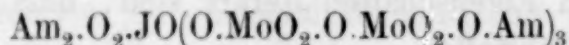
Dasselbe geht natürlich nicht weniger unverkennbar aus den, sonst allenfalls schwieriger recht zu verstehenden atomistischen Formeln hervor:



Nach dieser Anschauung, sowie auch aus anderen Gründen, habe ich es unzweifelhaft finden müssen, daß, völlig rationell ausgedrückt, das fragliche Perjodat zusammengesetzt sei nach der Formel:

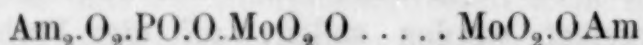


oder auf einer Zeile zusammengezogen:



dem einfachen Perjodate,  $\text{Am}^2.\text{O}^2.\text{JO}(\text{OH})^3$ , entsprechend.

Die völlig entsprechende Formel des Doppelphosphates würde sein:

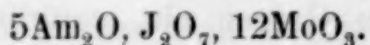


also mit nur einer Molybdänkette von 12 Gliedern, analog dem neutralen Phosphate  $\text{Am}_2\text{O}_2.\text{PO.OH}$ .

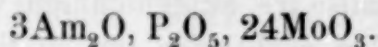
Diese Formel scheint die am häufigsten (z. B. in GRAHAM-MICHAELIS *Lehrb.* 2. 1132) angenommene zu sein.

Der sonst passende Vergleich hält jedoch insofern nicht Stich, als die Phosphorverbindung, in ganz anderer Weise als das Jodsaltz, in stark saurer Lösung entsteht, worin durch die überschüssige

Einige mehr alleinstehende Ausnahmen abgerechnet, entsprechen die bisher vollständiger untersuchten Molybdato- oder kürzer: Molybdän-Perjodate, ohne Rücksicht auf den Wassergehalt, folgender Formel, z. B. des Ammoniumsalzes:

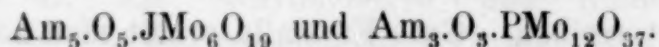


Der Vergleich liegt nahe mit dem wohlbekannten, für die Analyse so wichtigen Molybdänphosphate:

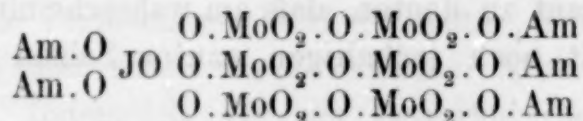


Es liegt offen zu Tage, daß, gleichwie bei der Phosphorsäure, die Eigenschaft derselben als dreiatomige Säure (mit dem Radikale PO des fünfatomigen P) für die Zusammensetzung des Salzes von entscheidender Bedeutung ist, in ganz ähnlicher Weise bei der Überjodsäure die Zusammensetzung des kombinierten Salzes mit der Eigenschaft dieser Säure als fünfatomige Säure (mit dem Radikale JO des siebenatomigen J) innigst zusammenhängen muß. Was dort die 3-Zahl bedeutet, bedeutet augenscheinlich hier die 5-Zahl.

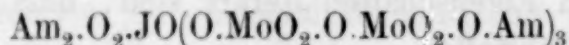
Dasselbe geht natürlich nicht weniger unverkennbar aus den, sonst allenfalls schwieriger recht zu verstehenden atomistischen Formeln hervor:



Nach dieser Anschauung, sowie auch aus anderen Gründen, habe ich es unzweifelhaft finden müssen, daß, völlig rationell ausgedrückt, das fragliche Perjodat zusammengesetzt sei nach der Formel:

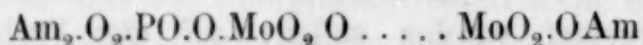


oder auf einer Zeile zusammengezogen:



dem einfachen Perjodate,  $\text{Am}^2.\text{O}^2.\text{JO}(\text{OH})^3$ , entsprechend.

Die völlig entsprechende Formel des Doppelphosphates würde sein:

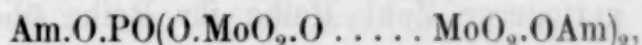


also mit nur einer Molybdänkette von 12 Gliedern, analog dem neutralen Phosphate  $\text{Am}_2\text{O}_2.\text{PO.OH}$ .

Diese Formel scheint die am häufigsten (z. B. in GRAHAM-MICHAELIS *Lehrb.* 2. 1132) angenommene zu sein.

Der sonst passende Vergleich hält jedoch insofern nicht Stich, als die Phosphorverbindung, in ganz anderer Weise als das Jodsaltz, in stark saurer Lösung entsteht, worin durch die überschüssige

Salpetersäure der ursprüngliche Alkaligehalt mehr oder minder vollständig abgeschieden werden muß; es könnte deshalb vielleicht eher die folgende Formel berechtigt sein:



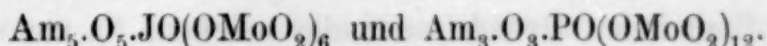
also mit 2 Molybdänketten von 6 Gliedern, oder auch:



also mit 3 Molybdänketten von 4 Gliedern, jene dem sauren Phosphate  $\text{Am.O.PO(OH)}_2$ , diese der freien Phosphorsäure  $\text{PO(OH)}_3$  entsprechend.

Die zuletzt angeführte, allenfalls nicht am wenigsten wahrscheinliche Formel findet sich von KEHRMANN<sup>1</sup> vorgeschlagen.<sup>2</sup>

Ohne jede Rücksicht auf die nähere Angabe des Platzes für die Metallatome und die Molybdänsäuremoleküle, aber doch unter Abscheidung des für das Ganze bestimmenden Säureradikales, könnte endlich für den gewöhnlichen Gebrauch am angemessensten geschrieben werden:



So weit wenigstens ist, auch bei der Phosphorsäure, die Richtigkeit der Formel außer jeden Zweifel gestellt.

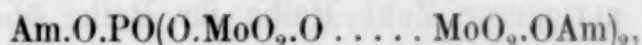
Wie sich aus den gegebenen rationellen Formeln ergibt, wäre eigentlich, abgesehen von der ungleichen Atomigkeit (3 und 5), der einzige Unterschied, daß die Phosphorsäure eine Kettenbildung mit einer grösseren Zahl von Gliedern (in dem erwähnten Falle zum mindesten 4), als die Überjodsäure (mit nur 2), veranlaßt, während die Jodsäure bei der Aufnahme eines einzigen Moleküles stehen bleibt.

Die Menge der Molybdänsäure wäre also insofern ganz ohne Bedeutung, als die Sättigungskapazität oder Atomigkeit des ganzen Komplexes ausschliesslich auf der als Grundlage des Ganzen dienenden zweiten Säure beruht. Die Molybdänsäure hat daran keinen Anteil. Man

<sup>1</sup> Ber. chem. Ges. 20. 1811.

<sup>2</sup> Um, beiläufig gesagt, diese des Vergleiches wegen zufällig herangezogene Frage bezüglich der Phosphorsäure etwas klarer zu stellen, habe ich mit dieser Säure ganz so verfahren, wie nach oben erwähnter Methode mit der Überjodsäure. Es ist hier nicht der Platz, näher auf die noch nicht abgeschlossenen Versuche einzugehen. So viel steht doch jedenfalls fest, daß, wie man im voraus erwarten mußte, hierbei ganz andere Körper entstehen, als die allbekannte, schwerlösliche Substanz, deren im vorigen Erwähnung gethan ist.

Salpetersäure der ursprüngliche Alkaligehalt mehr oder minder vollständig abgeschieden werden muß; es könnte deshalb vielleicht eher die folgende Formel berechtigt sein:



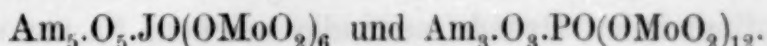
also mit 2 Molybdänketten von 6 Gliedern, oder auch:



also mit 3 Molybdänketten von 4 Gliedern, jene dem sauren Phosphate  $\text{Am.O.PO(OH)}_2$ , diese der freien Phosphorsäure  $\text{PO(OH)}_3$  entsprechend.

Die zuletzt angeführte, allenfalls nicht am wenigsten wahrscheinliche Formel findet sich von KEHRMANN<sup>1</sup> vorgeschlagen.<sup>2</sup>

Ohne jede Rücksicht auf die nähere Angabe des Platzes für die Metallatome und die Molybdänsäuremoleküle, aber doch unter Abscheidung des für das Ganze bestimmenden Säureradikales, könnte endlich für den gewöhnlichen Gebrauch am angemessensten geschrieben werden:



So weit wenigstens ist, auch bei der Phosphorsäure, die Richtigkeit der Formel außer jeden Zweifel gestellt.

Wie sich aus den gegebenen rationellen Formeln ergibt, wäre eigentlich, abgesehen von der ungleichen Atomigkeit (3 und 5), der einzige Unterschied, daß die Phosphorsäure eine Kettenbildung mit einer grösseren Zahl von Gliedern (in dem erwähnten Falle zum mindesten 4), als die Überjodsäure (mit nur 2), veranlaßt, während die Jodsäure bei der Aufnahme eines einzigen Moleküles stehen bleibt.

Die Menge der Molybdänsäure wäre also insofern ganz ohne Bedeutung, als die Sättigungskapazität oder Atomigkeit des ganzen Komplexes ausschliesslich auf der als Grundlage des Ganzen dienenden zweiten Säure beruht. Die Molybdänsäure hat daran keinen Anteil. Man

<sup>1</sup> Ber. chem. Ges. 20. 1811.

<sup>2</sup> Um, beiläufig gesagt, diese des Vergleiches wegen zufällig herangezogene Frage bezüglich der Phosphorsäure etwas klarer zu stellen, habe ich mit dieser Säure ganz so verfahren, wie nach oben erwähnter Methode mit der Überjodsäure. Es ist hier nicht der Platz, näher auf die noch nicht abgeschlossenen Versuche einzugehen. So viel steht doch jedenfalls fest, daß, wie man im voraus erwarten mußte, hierbei ganz andere Körper entstehen, als die allbekannte, schwerlösliche Substanz, deren im vorigen Erwähnung gethan ist.

könnte sagen, sie diene nur zur Herstellung von Turmspitzen, die sich an dem, auf dem Grunde der Phosphor- oder Überjodsäure aufgeführten Gebäude, je nachdem die Bausteine ( $O$  und  $MoO_3$ ) in größerer oder geringerer Zahl Reihe für Reihe übereinander gelagert werden, zu einer innerhalb bestimmter Grenzen wechselnden Höhe erheben, und demnach auch ohne wesentliche Veränderung des Ganzen wiederum niedergerissen werden können. Das am obersten liegende wasserstoff- oder metallbindende Sauerstoffatom bleibt doch immer vorhanden. Wir begegnen in folgendem einigen interessanten Fällen von einer solchen, mehr oder weniger vollständig vor sich gehenden Niederreißung.

Was nun im besonderen die verschiedene Größe dieser accessoirischen Teile, oder, genauer ausgedrückt, die verschiedene Länge der Molybdänketten anbetrifft, so ist über die hierbei wirkenden Ursachen wenig zu sagen. Wir wissen nicht, warum gerade die Molybdän- und Wolframsäure so entschiedene Neigung zur Bildung komplizierter Anhydroverbindungen zeigen. Ebensowenig können wir die bestimmenden Gründe ausfindig machen, warum die Säuren des fünfatomigen Phosphors, des siebenatomigen Hyperjodicums und des fünfatomigen Jodicums wenigstens in hier fraglichen Fällen so bestimmt verschieden wirken. Es sind dieses allerdings Verhältnisse derselben Art, wie auf einem ganz anderen Gebiete<sup>1</sup> das sich in so verschiedener Weise äußernde Vermögen gewisser Metalle, in ihren Salzen Ammoniak  $NH_3$ , oder in ganz ähnlicher Weise ein Alkylsulfid  $SR_2$  aufzunehmen, indem z. B. Kobalt und Rhodium sehr leicht Ketten mit drei oder vielleicht noch mehr Gliedern, dagegen Platin und Palladium nie mehr als zweigliedrige Ammoniakketten entstehen lassen, während dem Golde die Fähigkeit zu fehlen scheint, mehr als einmal  $NH_3$  aufzunehmen.

Noch mehr tritt die unverkennbare Analogie zwischen diesen beiden sonst so verschiedenartigen Körpergruppen hervor, wenn wir, den Vergleich weiter verfolgend, die Bildungsreaktionen besonders in Betracht ziehen,<sup>2</sup> indem sie sich in beiden Fällen in ganz ähnlicher Weise auf eine unmittelbare Addition beschränken, oder, wenn wir die Verhältnisse beiderseits als möglichst einfach annehmen,

---

<sup>1</sup> und mit ganz anderen Endzwecken der Reaktionen.

<sup>2</sup> In Bezug auf die Säuren zunächst entsprechend der oben für die Überjodsäure angegebenen Darstellungsmethode, sowie mit Rücksicht auf meine Erfahrungen bei dieser Säure.

könnte sagen, sie diene nur zur Herstellung von Turmspitzen, die sich an dem, auf dem Grunde der Phosphor- oder Überjodsäure aufgeführten Gebäude, je nachdem die Bausteine ( $O$  und  $MoO_3$ ) in größerer oder geringerer Zahl Reihe für Reihe übereinander gelagert werden, zu einer innerhalb bestimmter Grenzen wechselnden Höhe erheben, und demnach auch ohne wesentliche Veränderung des Ganzen wiederum niedergerissen werden können. Das am obersten liegende wasserstoff- oder metallbindende Sauerstoffatom bleibt doch immer vorhanden. Wir begegnen in folgendem einigen interessanten Fällen von einer solchen, mehr oder weniger vollständig vor sich gehenden Niederreißung.

Was nun im besonderen die verschiedene Größe dieser accessoirischen Teile, oder, genauer ausgedrückt, die verschiedene Länge der Molybdänketten anbetrifft, so ist über die hierbei wirkenden Ursachen wenig zu sagen. Wir wissen nicht, warum gerade die Molybdän- und Wolframsäure so entschiedene Neigung zur Bildung komplizierter Anhydroverbindungen zeigen. Ebensowenig können wir die bestimmenden Gründe ausfindig machen, warum die Säuren des fünfatomigen Phosphors, des siebenatomigen Hyperjodicums und des fünfatomigen Jodicums wenigstens in hier fraglichen Fällen so bestimmt verschieden wirken. Es sind dieses allerdings Verhältnisse derselben Art, wie auf einem ganz anderen Gebiete<sup>1</sup> das sich in so verschiedener Weise äußernde Vermögen gewisser Metalle, in ihren Salzen Ammoniak  $NH_3$ , oder in ganz ähnlicher Weise ein Alkylsulfid  $SR_2$  aufzunehmen, indem z. B. Kobalt und Rhodium sehr leicht Ketten mit drei oder vielleicht noch mehr Gliedern, dagegen Platin und Palladium nie mehr als zweigliedrige Ammoniakketten entstehen lassen, während dem Golde die Fähigkeit zu fehlen scheint, mehr als einmal  $NH_3$  aufzunehmen.

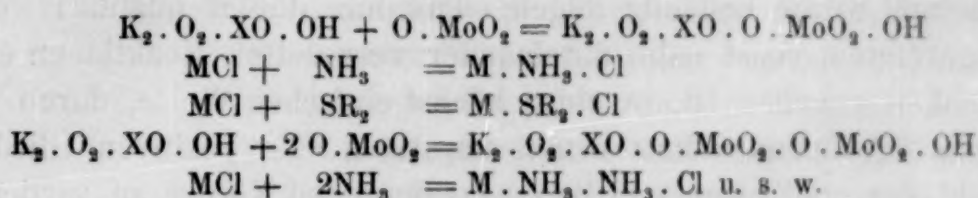
Noch mehr tritt die unverkennbare Analogie zwischen diesen beiden sonst so verschiedenartigen Körpergruppen hervor, wenn wir, den Vergleich weiter verfolgend, die Bildungsreaktionen besonders in Betracht ziehen,<sup>2</sup> indem sie sich in beiden Fällen in ganz ähnlicher Weise auf eine unmittelbare Addition beschränken, oder, wenn wir die Verhältnisse beiderseits als möglichst einfach annehmen,

---

<sup>1</sup> und mit ganz anderen Endzwecken der Reaktionen.

<sup>2</sup> In Bezug auf die Säuren zunächst entsprechend der oben für die Überjodsäure angegebenen Darstellungsmethode, sowie mit Rücksicht auf meine Erfahrungen bei dieser Säure.

sich nach folgenden Formeln vollziehen (mit X = Metalloid der Säure, M = Metall):

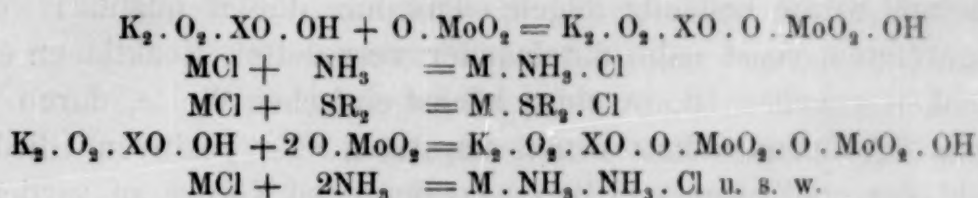


Indem sich der angestofsene Atomkomplex von selbst öffnet, wird also in beiden Fällen die neue Gruppe dort Glied für Glied eingeschoben, wo es, ohne den allgemeinen Charakter des Ganzen zu verändern, eintreten kann. Ohne jede Rücksicht auf die Menge des somit Aufgenommenen bleibt die Säure in dem vorausgesetzten Falle eine dreiatomige Säure, wie sie von vornherein war, das Metallammoniak ein basisches Radikal, mit derselben Sättigungskapazität, wie es das Metall selbst war. Eine andere Frage ist, welchen Einfluß der neu hinzugekommene Teil zur Steigerung des Wirkungsvermögens des Ganzen ausüben kann; dieses richtet sich natürlich nach dem, wie die qualitativen, d. h. vor allem die elektrochemischen Eigenschaften desselben mehr oder minder scharf hervortreten. So scheint die Erfahrung zu zeigen, daß die Basizität der Säure gegen Alkalien durch den Eintritt der Molybdänsäure bis dahin gesteigert werden kann, daß sie der im voraus gegebenen Atomigkeit gerade entspricht, also bei dem hier angenommenen Falle von 2 zu 3, bei der Überjodsäure von 2 zu 5. Was aber in noch erheblich höherem Grade das Metall durch die Anlagerung des Ammoniaks gewinnt, indem in der vollen Bedeutung des Wortes ein kräftiges Ammoniumradikal entsteht, ist seit altersher durch die Erfahrung wohl bekannt. Daß die Anlagerung des Sulfides einen in allem ähnlichen, wenn auch schwächeren Einfluß in positiver Richtung ausüben muß, liefs sich ebensowohl aus theoretischen Gründen im voraus annehmen, wie experimentell leicht beweisen.<sup>1</sup>

Es bedarf übrigens kaum der Erwähnung, daß die mit einander verglichenen Bildungsreaktionen sich darin wesentlich von einander unterscheiden, daß die Möglichkeit vom Eintritte des Ammoniak und des Sulfides das Vermögen des Stickstoffes und Schwefels den Atomwert (von 3 und 2 zu 5 und 4) zu steigern voraussetzt, während im anderen Falle, in welchem der Sauerstoff als Bindeglied

<sup>1</sup> Vgl. wegen der Sulfinbasen *Journ. pr. Chem.* 38. 343 und die Metallamine betreffend „*Chemie der Jetztzeit*“ 2. 280—298 und *Ber. chem. Ges.* 4. 673.

sich nach folgenden Formeln vollziehen (mit X = Metalloid der Säure, M = Metall):



Indem sich der angestossene Atomkomplex von selbst öffnet, wird also in beiden Fällen die neue Gruppe dort Glied für Glied eingeschoben, wo es, ohne den allgemeinen Charakter des Ganzen zu verändern, eintreten kann. Ohne jede Rücksicht auf die Menge des somit Aufgenommenen bleibt die Säure in dem vorausgesetzten Falle eine dreiatomige Säure, wie sie von vornherein war, das Metallammoniak ein basisches Radikal, mit derselben Sättigungskapazität, wie es das Metall selbst war. Eine andere Frage ist, welchen Einfluß der neu hinzugekommene Teil zur Steigerung des Wirkungsvermögens des Ganzen ausüben kann; dieses richtet sich natürlich nach dem, wie die qualitativen, d. h. vor allem die elektrochemischen Eigenschaften desselben mehr oder minder scharf hervortreten. So scheint die Erfahrung zu zeigen, daß die Basizität der Säure gegen Alkalien durch den Eintritt der Molybdänsäure bis dahin gesteigert werden kann, daß sie der im voraus gegebenen Atomigkeit gerade entspricht, also bei dem hier angenommenen Falle von 2 zu 3, bei der Überjodsäure von 2 zu 5. Was aber in noch erheblich höherem Grade das Metall durch die Anlagerung des Ammoniaks gewinnt, indem in der vollen Bedeutung des Wortes ein kräftiges Ammoniumradikal entsteht, ist seit altersher durch die Erfahrung wohl bekannt. Daß die Anlagerung des Sulfides einen in allem ähnlichen, wenn auch schwächeren Einfluß in positiver Richtung ausüben muß, liefs sich ebensowohl aus theoretischen Gründen im voraus annehmen, wie experimentell leicht beweisen.<sup>1</sup>

Es bedarf übrigens kaum der Erwähnung, daß die mit einander verglichenen Bildungsreaktionen sich darin wesentlich von einander unterscheiden, daß die Möglichkeit vom Eintritte des Ammoniak und des Sulfides das Vermögen des Stickstoffes und Schwefels den Atomwert (von 3 und 2 zu 5 und 4) zu steigern voraussetzt, während im anderen Falle, in welchem der Sauerstoff als Bindeglied

<sup>1</sup> Vgl. wegen der Sulfinbasen *Journ. pr. Chem.* 38. 343 und die Metallamine betreffend „*Chemie der Jetztzeit*“ 2. 280—298 und *Ber. chem. Ges.* 4. 673.

wirkt, eine solche Voraussetzung, wie auch bei den gewöhnlichen Oxydreaktionen, nicht erforderlich ist.

Hieraus würde beiläufig folgen, daß mit diesen qualitativ entgegengesetzten, sonst nahe miteinander verwandten Reaktionen eine Möglichkeit gegeben ist, in einer höchst einfachen Weise, durch unmittelbare Aufnahme eines neuen negativen oder positiven Gliedes, die Zahl der als Säuren und Basen fungierenden Körper zu variieren und ihrer Zahl nach zu vermehren, welche ihrerseits die Bildung der neutralen Salze bedingen. Es erinnert gewissermaßen an den allerdings noch viel einfacheren Ausweg, welchen die Natur zu benutzen weiß, um, wie es wohl heißen könnte, die Zahl der Grundstoffe, durch bloße Steigerung oder Verringerung des Atomwertes, zu vermehren.

Mit dem, was oben in Bezug auf die Zusammensetzungs- und Entstehungsweise der Doppelsäuren und ihrer salzartigen Verbindungen angeführt ist, ist keineswegs gesagt, daß nicht in anderen Fällen Salze mit mehr als einer Säure existieren können, bei welchen der Bauplan des Ganzen bei weitem nicht so einfach und handgreiflich wie bei den oben angeführten Verbindungen ist. Wir kennen zahlreiche zu derselben großen Klasse gehörende Verbindungen, für welche der Schlüssel zur richtigen Deutung noch nicht gefunden und der bestimmende Grund zu ihrer Atomigkeit noch so wenig erörtert ist, daß wir uns einstweilen der rein empirischen Ausdrücke bedienen müssen und diese höchstens beliebig in einfachere, für sich nach den Gesetzen der Atomverkettung zusammengesetzte Verbindungen teilen können, ohne Möglichkeit, das Zusammenbleiben des Ganzen atomistisch zu erklären; überhaupt solche Verbindungen, die wir nur als molekular gebunden auffassen können. Auch von der Phosphorsäure sind sogar derartige Verbindungen bekannt.

Es ist hier vielleicht am Platz, die schon sehr reiche Erfahrung, welche über die von mir aus leicht einsehbaren Gründen mit Doppelsäuren bezeichneten Verbindungen — dieselben werden nunmehr gewöhnlich komplexe Säuren genannt — bis jetzt vorliegt, sowie die bisher ausgesprochenen Ansichten über ihren inneren Bau kurz zusammenzufassen.

Von den vielen Chemikern, welche in diesem so weiten Gebiete gearbeitet haben, nenne ich an erster Stelle MARIGNAC und GIBBS; jenen wegen seiner sehr wertvollen Untersuchungen über die interessanten

wirkt, eine solche Voraussetzung, wie auch bei den gewöhnlichen Oxydreaktionen, nicht erforderlich ist.

Hieraus würde beiläufig folgen, daß mit diesen qualitativ entgegengesetzten, sonst nahe miteinander verwandten Reaktionen eine Möglichkeit gegeben ist, in einer höchst einfachen Weise, durch unmittelbare Aufnahme eines neuen negativen oder positiven Gliedes, die Zahl der als Säuren und Basen fungierenden Körper zu variieren und ihrer Zahl nach zu vermehren, welche ihrerseits die Bildung der neutralen Salze bedingen. Es erinnert gewissermaßen an den allerdings noch viel einfacheren Ausweg, welchen die Natur zu benutzen weiß, um, wie es wohl heißen könnte, die Zahl der Grundstoffe, durch bloße Steigerung oder Verringerung des Atomwertes, zu vermehren.

Mit dem, was oben in Bezug auf die Zusammensetzungs- und Entstehungsweise der Doppelsäuren und ihrer salzartigen Verbindungen angeführt ist, ist keineswegs gesagt, daß nicht in anderen Fällen Salze mit mehr als einer Säure existieren können, bei welchen der Bauplan des Ganzen bei weitem nicht so einfach und handgreiflich wie bei den oben angeführten Verbindungen ist. Wir kennen zahlreiche zu derselben großen Klasse gehörende Verbindungen, für welche der Schlüssel zur richtigen Deutung noch nicht gefunden und der bestimmende Grund zu ihrer Atomigkeit noch so wenig erörtert ist, daß wir uns einstweilen der rein empirischen Ausdrücke bedienen müssen und diese höchstens beliebig in einfachere, für sich nach den Gesetzen der Atomverkettung zusammengesetzte Verbindungen teilen können, ohne Möglichkeit, das Zusammenbleiben des Ganzen atomistisch zu erklären; überhaupt solche Verbindungen, die wir nur als molekular gebunden auffassen können. Auch von der Phosphorsäure sind sogar derartige Verbindungen bekannt.

Es ist hier vielleicht am Platz, die schon sehr reiche Erfahrung, welche über die von mir aus leicht einsehbaren Gründen mit Doppelsäuren bezeichneten Verbindungen — dieselben werden nunmehr gewöhnlich komplexe Säuren genannt — bis jetzt vorliegt, sowie die bisher ausgesprochenen Ansichten über ihren inneren Bau kurz zusammenzufassen.

Von den vielen Chemikern, welche in diesem so weiten Gebiete gearbeitet haben, nenne ich an erster Stelle MARIGNAC und GIBBS; jenen wegen seiner sehr wertvollen Untersuchungen über die interessanten

Kieselwolframsäuren, diesen wegen seiner während einer langen Reihe von Jahren fortgesetzten Arbeiten, durch welche er mehr als irgend ein anderer zur immer größeren Erweiterung des Gebietes beigetragen hat. Mit bestimmter Berücksichtigung besonderer Fälle gaben sich den Untersuchungen der Doppelsäuren hin: DEBRAY, RAMMELSBURG, SCHNEIDER, PUFÄHL, DRECHSEL und andere, und endlich in der letzteren Zeit KEHRMANN und vor anderen FRIEDHEIM, welcher in einer Reihe von noch fortgehenden, mit großer Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen sich besonders zur Aufgabe gestellt zu haben scheint, das ganze Gebiet durchzuforschen und möglichst vollständig die Konstitutionsfragen zur Lösung zu bringen.

Eingehendere Versuche zur völlig rationellen Deutung der Verbindungen haben natürlich erst in der uns näher liegenden Zeit ausgeführt werden können. Die Ausgangspunkte für dieselben sind jedoch verschieden gewesen. So stellt sich KEHRMANN von vornherein zur Aufgabe, die von ihm untersuchten Verbindungen streng atomistisch zu erklären. FRIEDHEIM will dagegen in erster Stelle den Beweis dafür führen, daß die Verbindungen, denen er bisher seine Studien gewidmet hat, nichts anderes seien, als entweder gewöhnliche Doppelsalze, oder auch gewöhnliche Salze, worin die eine Säure als Basis fungiert, während er doch das Vorhandensein einer dritten Klasse zugiebt, wozu das Ammoniummolybdänphosphat gehören soll; in Bezug auf seine Auffassung dieser Klasse spricht FRIEDHEIM sich in der allgemeinen Übersicht,<sup>1</sup> die im Berl. Ber. für April des Jahres 1891 geliefert wurde, nicht näher aus.

Ich erlaube mir in diesem Zusammenhange einige Worte anzuführen.

Zunächst kann ich nicht umhin zu bemerken, daß allerdings zur näheren Fixierung dieser drei, von FRIEDHEIM aufgestellten Klassen auch eine nähere Fixierung, als ausdrücklich geschehen ist, von der Bedeutung des Wortes „Doppelsalz“ wünschenswert gewesen wäre. Beispielsweise wird der gewöhnliche Alaun wohl immer noch als Doppelsalz bezeichnet, wenn er auch nach der Formel  $K.O.SO_2.O.AlO_2SO_2$  betrachtet werden kann und in ähnlicher Weise die bei weitem größte Menge der zahllosen Doppelsalze nicht mehr als bloße Zusammenlagerung von zwei einfachen Salzen zu gelten braucht; auch hat man keinen Anstand genommen, sogar Doppelsalze, wie  $2KCl + PtCl_4$ , in der Weise, wie ich vor langer Zeit

<sup>1</sup> Ber. chem. Ges. 24. 1181.

Kieselwolframsäuren, diesen wegen seiner während einer langen Reihe von Jahren fortgesetzten Arbeiten, durch welche er mehr als irgend ein anderer zur immer gröfseren Erweiterung des Gebietes beigetragen hat. Mit bestimmter Berücksichtigung besonderer Fälle gaben sich den Untersuchungen der Doppelsäuren hin: DEBRAY, RAMMELSBERG, SCHNEIDER, PUF AHL, DRECHSEL und andere, und endlich in der letzteren Zeit KEHRMANN und vor anderen FRIEDHEIM, welcher in einer Reihe von noch fortgehenden, mit grofser Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen sich besonders zur Aufgabe gestellt zu haben scheint, das ganze Gebiet durchzuforschen und möglichst vollständig die Konstitutionsfragen zur Lösung zu bringen.

Eingehendere Versuche zur völlig rationellen Deutung der Verbindungen haben natürlich erst in der uns näher liegenden Zeit ausgeführt werden können. Die Ausgangspunkte für dieselben sind jedoch verschieden gewesen. So stellt sich KEHRMANN von vornherein zur Aufgabe, die von ihm untersuchten Verbindungen streng atomistisch zu erklären. FRIEDHEIM will dagegen in erster Stelle den Beweis dafür führen, dafs die Verbindungen, denen er bisher seine Studien gewidmet hat, nichts anderes seien, als entweder gewöhnliche Doppelsalze, oder auch gewöhnliche Salze, worin die eine Säure als Basis fungiert, während er doch das Vorhandensein einer dritten Klasse zugiebt, wozu das Ammoniummolybdänphosphat gehören soll; in Bezug auf seine Auffassung dieser Klasse spricht FRIEDHEIM sich in der allgemeinen Übersicht,<sup>1</sup> die im Berl. Ber. für April des Jahres 1891 geliefert wurde, nicht näher aus.

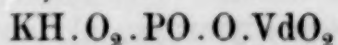
Ich erlaube mir in diesem Zusammenhange einige Worte anzuführen.

Zunächst kann ich nicht umhin zu bemerken, dafs allerdings zur näheren Fixierung dieser drei, von FRIEDHEIM aufgestellten Klassen auch eine nähere Fixierung, als ausdrücklich geschehen ist, von der Bedeutung des Wortes „Doppelsalz“ wünschenswert gewesen wäre. Beispielsweise wird der gewöhnliche Alaun wohl immer noch als Doppelsalz bezeichnet, wenn er auch nach der Formel  $K.O.SO_2.O.AlO_2SO_2$  betrachtet werden kann und in ähnlicher Weise die bei weitem gröfste Menge der zahllosen Doppelsalze nicht mehr als blofse Zusammenlagerung von zwei einfachen Salzen zu gelten braucht; auch hat man keinen Anstand genommen, sogar Doppelsalze, wie  $2KCl + PtCl_4$ , in der Weise, wie ich vor langer Zeit

<sup>1</sup> Ber. chem. Ges. 24. 1181.

vorgeschlagen habe,<sup>1</sup> mit Annahme des Doppelatomes Chlor atomistisch zu erklären. Allem Anscheine nach müssen hier nur solche Doppelsalze abgesehen werden, bei denen man noch in keiner Weise über den Bereich der alten additiven, d. h. nach neuerer Ausdrucksweise rein molekularen Formeln hinausgekommen ist. Bei solcher Bedeutung des Wortes bezweifle ich allerdings keinen Augenblick die volle Berechtigung der gemachten Vergleichung. Salze, wie z. B. die unter anderen von FRIEDHEIM (l. c. S. 1180) angeführten:  $5K_2O, 2Vd_2O_5, 12MoO_3$  und  $3K_2O, 2Vd_2O_5, 4MoO_3$  müssen jedenfalls zu der in dieser Weise aufgefaßten ersten Klasse gerechnet werden; die Basengehalte passen nicht. Man muß sich von vornherein veranlaßt finden, eine Teilung vorzunehmen in zwei Gruppen, wie etwa die vom Verfasser vorgeschlagenen  $K_2O, 2Vd_2O_5 + 4(K_2O, 3MoO_3)$  und  $K_2O, 2Vd_2O_5 + 2(K_2O, 2MoO_3)$ , die wenigstens jede für sich eine atomistische Deutung zulassen. Was die in jenem Falle 5, in diesem Falle 3 Moleküle zu einem gemeinschaftlichen Ganzen zusammenhält, muß bis auf weiteres unentschieden gelassen werden, ebenso wie es zur Zeit immer noch als vergebliche Mühe betrachtet werden muß, die Bindung des Krystallwassers als auf gegenseitige Attraktion der Atome beruhend zu erklären.

Was dagegen die zweite Klasse betrifft, worin die eine Säure einfach als Base wirken soll, so gilt auch hier meine abweichende Meinung eigentlich nur für die Ausdrucksweise. Wenn also der Verfasser (S. 1184) ohne weiteres erklärt, daß „diese Salze ebenso wenig als jene<sup>2</sup> als Salze komplexer Säuren zu betrachten sind“, so kann es mir allerdings schwierig berechtigt scheinen, in dieser Weise beide Klassen über einen Kamm zu scheren. Wenn z. B. das Salz  $K_2O, H_2O, P_2O_5, Vd_2O_5$  wohl ohne Frage vollkommen richtig (nach meiner Schreibweise) als:



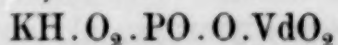
formuliert wird, so ist diese Verbindung allerdings völlig atomistisch aufzufassen. Ebensowohl kann niemand bestreiten, daß sich in derselben zwei Säuren befinden. Beides wären aber Merkmale für die noch rückständige dritte Klasse, zu welcher die wirklichen „komplexen Säuren“ gehören müssen. Daß andererseits die Vanadinsäure als Base zu der Phosphorsäure, wie im Salze  $K.O.SO_2.O.VdO_2$  zu der Schwefelsäure betrachtet werden kann (gleichwie im

<sup>1</sup> *Chemie der Jetztzeit.* 336—345.

<sup>2</sup> die nach meiner Annahme als molekulare Verbindungen aufzufassen sind.

vorgeschlagen habe,<sup>1</sup> mit Annahme des Doppelatomes Chlor atomistisch zu erklären. Allem Anscheine nach müssen hier nur solche Doppelsalze abgesehen werden, bei denen man noch in keiner Weise über den Bereich der alten additiven, d. h. nach neuerer Ausdrucksweise rein molekularen Formeln hinausgekommen ist. Bei solcher Bedeutung des Wortes bezweifle ich allerdings keinen Augenblick die volle Berechtigung der gemachten Vergleichung. Salze, wie z. B. die unter anderen von FRIEDHEIM (l. c. S. 1180) angeführten:  $5K_2O, 2Vd_2O_5, 12MoO_3$  und  $3K_2O, 2Vd_2O_5, 4MoO_3$  müssen jedenfalls zu der in dieser Weise aufgefaßten ersten Klasse gerechnet werden; die Basengehalte passen nicht. Man muß sich von vornherein veranlaßt finden, eine Teilung vorzunehmen in zwei Gruppen, wie etwa die vom Verfasser vorgeschlagenen  $K_2O, 2Vd_2O_5 + 4(K_2O, 3MoO_3)$  und  $K_2O, 2Vd_2O_5 + 2(K_2O, 2MoO_3)$ , die wenigstens jede für sich eine atomistische Deutung zulassen. Was die in jenem Falle 5, in diesem Falle 3 Moleküle zu einem gemeinschaftlichen Ganzen zusammenhält, muß bis auf weiteres unentschieden gelassen werden, ebenso wie es zur Zeit immer noch als vergebliche Mühe betrachtet werden muß, die Bindung des Krystallwassers als auf gegenseitige Attraktion der Atome beruhend zu erklären.

Was dagegen die zweite Klasse betrifft, worin die eine Säure einfach als Base wirken soll, so gilt auch hier meine abweichende Meinung eigentlich nur für die Ausdrucksweise. Wenn also der Verfasser (S. 1184) ohne weiteres erklärt, daß „diese Salze ebenso wenig als jene<sup>2</sup> als Salze komplexer Säuren zu betrachten sind“, so kann es mir allerdings schwierig berechtigt scheinen, in dieser Weise beide Klassen über einen Kamm zu scheren. Wenn z. B. das Salz  $K_2O, H_2O, P_2O_5, Vd_2O_5$  wohl ohne Frage vollkommen richtig (nach meiner Schreibweise) als:



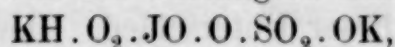
formuliert wird, so ist diese Verbindung allerdings völlig atomistisch aufzufassen. Ebensowohl kann niemand bestreiten, daß sich in derselben zwei Säuren befinden. Beides wären aber Merkmale für die noch rückständige dritte Klasse, zu welcher die wirklichen „komplexen Säuren“ gehören müssen. Daß andererseits die Vanadinsäure als Base zu der Phosphorsäure, wie im Salze  $K.O.SO_2.O.VdO_2$  zu der Schwefelsäure betrachtet werden kann (gleichwie im

<sup>1</sup> *Chemie der Jetztzeit.* 336—345.

<sup>2</sup> die nach meiner Annahme als molekulare Verbindungen aufzufassen sind.

gewöhnlichen Alaunsalz die Thonerde), ist natürlich ganz richtig. Von meinem Standpunkte aus könnte nur bemerkt werden, daß in diesem Falle der Vanadinsäure ebensowenig wie der Thonerde eine eigentlich selbständige Rolle als Basis zuerkannt werden kann, indem beide als Teile des gemeinschaftlichen Ganzen, des komplizierten Säureradicales  $\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{VdO}_2$  und  $\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Al} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$ , wovon das Alkali gesättigt wird, zu betrachten wären. Hiernach treten beide als integrierende Teile eines Alkalisalzes, des vanadinschwefelsauren und aluminiumschwefelsauren Kalis, auf.<sup>1</sup> In analoger Weise reden wir auch von molybdänüberjodsauren und wolframphosphorsauren Salzen. Daß in den letzteren der, sozusagen, zum Variieren des Themas dienende Teil in größerer Menge vorhanden ist, thut wenig zur Sache. Dennoch ist insofern ein bestimmter Unterschied vorhanden, als wohl die Molybdän- und Wolframsäure, aber nicht die Vanadinsäure und das Aluminiumoxyd (als dem ganzen Komplex subordinated) zum Teil noch wie Säuren wirken können.

Beiläufig gesagt, muß ich es bemerkenswert finden, daß von FRIEDHEIM (l. c. S. 1182) auch „Jodate mit Sulfaten“ zur ersten Klasse gezählt werden, obgleich das einzig bekannte Kalisalz nach MARIIGNACS, in allem von mir bestätigten Analyse der Formel:



— mutatis mutandis — dem oben als Beispiel der zweiten Klasse angeführten Vanadinphosphate, auf's genaueste entspricht.<sup>2</sup>

Zuletzt kann ich nicht umhin, beizufügen, daß ich wegen dieser, der Sache nach geringfügigen Bemerkungen keineswegs den Wert der experimentellen Beiträge zur Chemie der Doppelsäuren, welche der Verfasser zur Bestätigung seiner Ansichten ausgeführt hat, in irgend einer Weise verkenne oder geringschätze. Es hat sich ja eigentlich nur um Worte und die Meinung, die man den Worten beilegt, gehandelt.

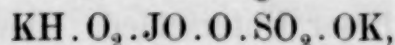
Ich finde mich indessen hierdurch veranlaßt, auch von meinem Standpunkte aus etwas näher auf die Frage einzugehen, wie die

<sup>1</sup> Augenscheinlich wird hiermit eigentlich ganz dasselbe gesagt, wie wenn nach der BERZELIUS'schen Ausdrucksweise z. B. im Alaunsalze, als elektrochemischer Verbindung zweiter Ordnung, das Kaliumsulfat als positives, das Aluminiumsulfat als negatives Glied aufgefaßt wird. Erst wenn bei atomistischer Auffassung das Kalium selbst als Schwerpunkt des Positiven genommen wird, tritt das unverkennbare Gegensatzverhältnis mit voller Deutlichkeit hervor.

<sup>2</sup> Vergl. meinen Aufsatz über die Jodsäure, *Journ. pr. Chem.* 40. 319.

gewöhnlichen Alaunsalz die Thonerde), ist natürlich ganz richtig. Von meinem Standpunkte aus könnte nur bemerkt werden, daß in diesem Falle der Vanadinsäure ebensowenig wie der Thonerde eine eigentlich selbständige Rolle als Basis zuerkannt werden kann, indem beide als Teile des gemeinschaftlichen Ganzen, des komplizierten Säureradicales  $\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{VdO}_2$  und  $\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Al} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$ , wovon das Alkali gesättigt wird, zu betrachten wären. Hiernach treten beide als integrierende Teile eines Alkalisalzes, des vanadinschwefelsauren und aluminiumschwefelsauren Kalis, auf.<sup>1</sup> In analoger Weise reden wir auch von molybdänüberjodsauren und wolframphosphorsauren Salzen. Daß in den letzteren der, sozusagen, zum Variieren des Themas dienende Teil in größerer Menge vorhanden ist, thut wenig zur Sache. Dennoch ist insofern ein bestimmter Unterschied vorhanden, als wohl die Molybdän- und Wolframsäure, aber nicht die Vanadinsäure und das Aluminiumoxyd (als dem ganzen Komplex subordinated) zum Teil noch wie Säuren wirken können.

Beiläufig gesagt, muß ich es bemerkenswert finden, daß von FRIEDHEIM (l. c. S. 1182) auch „Jodate mit Sulfaten“ zur ersten Klasse gezählt werden, obgleich das einzig bekannte Kalisalz nach MARIIGNACS, in allem von mir bestätigten Analyse der Formel:



— mutatis mutandis — dem oben als Beispiel der zweiten Klasse angeführten Vanadinphosphate, auf's genaueste entspricht.<sup>2</sup>

Zuletzt kann ich nicht umhin, beizufügen, daß ich wegen dieser, der Sache nach geringfügigen Bemerkungen keineswegs den Wert der experimentellen Beiträge zur Chemie der Doppelsäuren, welche der Verfasser zur Bestätigung seiner Ansichten ausgeführt hat, in irgend einer Weise verkenne oder geringschätze. Es hat sich ja eigentlich nur um Worte und die Meinung, die man den Worten beilegt, gehandelt.

Ich finde mich indessen hierdurch veranlaßt, auch von meinem Standpunkte aus etwas näher auf die Frage einzugehen, wie die

<sup>1</sup> Augenscheinlich wird hiermit eigentlich ganz dasselbe gesagt, wie wenn nach der BERZELIUS'schen Ausdrucksweise z. B. im Alaunsalze, als elektrochemischer Verbindung zweiter Ordnung, das Kaliumsulfat als positives, das Aluminiumsulfat als negatives Glied aufgefaßt wird. Erst wenn bei atomistischer Auffassung das Kalium selbst als Schwerpunkt des Positiven genommen wird, tritt das unverkennbare Gegensatzverhältnis mit voller Deutlichkeit hervor.

<sup>2</sup> Vergl. meinen Aufsatz über die Jodsäure, *Journ. pr. Chem.* 40. 319.

Verbindungen mit mehr als einer Säure sich am zweckmäßigsten gruppieren lassen, und zu gleicher Zeit dasjenige kurz zusammenzufassen, was meiner Auffassung nach für die im strengeren Sinne des Wortes eigentlichen Doppelsäuren oder, wenn man sich des Ausdruckes bedienen will, für die komplexen Säuren vor allem bezeichnend ist.

Man kann natürlich nach der Beständigkeit, also vor allem nach dem Vermögen der Säure, frei aufzutreten, rechnen. Als ein vor allem bezeichnender Unterschied hat sich jedoch der atomistische, oder nicht atomistische Bau des Ganzen ergeben.

Von einer scharfen Einteilung kann jedoch, wie auch sonst so oft, hier nicht die Rede sein, und zwar vor allem in Bezug auf die Beständigkeit. Um ähnliche Beispiele von einem anderen Gebiete anzuführen, so sei auf die Chlorosalze  $K_2Cl_4Pt$  und  $K_2Cl_4Zn$  hingewiesen; nur aus dem ersteren läßt sich mit Sicherheit auch die entsprechende Chlorosäure (die Platochlorsäure) erhalten, während doch jedenfalls beide Verbindungen derselben Körpergruppe angehören. Man könnte allerdings auch annehmen, daß der molekulare Bau nur scheinbar und nur auf fehlender Einsicht unsererseits beruht. So lange wir aber nur nach der uns für jetzt bekannten Atomigkeit zählen müssen, bleibt jedoch dieser Unterschied. Ohne jede Rücksicht auf die immer mißliche Einteilung ergibt es sich übrigens in jedem Falle von selbst, wo die Eigenschaften der Art sind, daß sie zum besonderen Studium einladen. In Bezug auf Verbindungen mit unzweifelhaft atomistischer Bindung des Komplexes wäre nun vorzüglich folgendes zu bemerken:

Die Doppelsäuren dieser Art sind nichts, als völlig normale Anhydrosäuren, und eigentlich nur darin von der Pyrophosphorsäure  $(HO)_2 \cdot PO \cdot O \cdot PO \cdot (OH)_2$ , die für alle als Typus gelten könnte, unterschieden, daß in ihnen zwei verschiedene Säureradikale durch Vermittelung des Sauerstoffes als gemeinschaftliches Ganzes wirken.

Es zeigt sich hierbei, daß von diesen zwei Säureradikalen das eine als Grundlage des Ganzen eine dermaßen vorherrschende Stellung einnimmt, daß es nicht nur über die Sättigungskapazität des Ganzen entscheidet, sondern auch in einer gewissen Weise die Menge der in wechselnden Verhältnissen auftretenden accessorischen Säure reguliert.

Die den ganzen Komplex vor allem beeinflussende Stellung scheint fast ausschließlich Metalloidsäuren zuzukommen, d. h.

Verbindungen mit mehr als einer Säure sich am zweckmäßigsten gruppieren lassen, und zu gleicher Zeit dasjenige kurz zusammenzufassen, was meiner Auffassung nach für die im strengeren Sinne des Wortes eigentlichen Doppelsäuren oder, wenn man sich des Ausdruckes bedienen will, für die komplexen Säuren vor allem bezeichnend ist.

Man kann natürlich nach der Beständigkeit, also vor allem nach dem Vermögen der Säure, frei aufzutreten, rechnen. Als ein vor allem bezeichnender Unterschied hat sich jedoch der atomistische, oder nicht atomistische Bau des Ganzen ergeben.

Von einer scharfen Einteilung kann jedoch, wie auch sonst so oft, hier nicht die Rede sein, und zwar vor allem in Bezug auf die Beständigkeit. Um ähnliche Beispiele von einem anderen Gebiete anzuführen, so sei auf die Chlorosalze  $K_2Cl_4Pt$  und  $K_2Cl_4Zn$  hingewiesen; nur aus dem ersteren läßt sich mit Sicherheit auch die entsprechende Chlorosäure (die Platochlorsäure) erhalten, während doch jedenfalls beide Verbindungen derselben Körpergruppe angehören. Man könnte allerdings auch annehmen, daß der molekulare Bau nur scheinbar und nur auf fehlender Einsicht unsererseits beruht. So lange wir aber nur nach der uns für jetzt bekannten Atomigkeit zählen müssen, bleibt jedoch dieser Unterschied. Ohne jede Rücksicht auf die immer mißliche Einteilung ergibt es sich übrigens in jedem Falle von selbst, wo die Eigenschaften der Art sind, daß sie zum besonderen Studium einladen. In Bezug auf Verbindungen mit unzweifelhaft atomistischer Bindung des Komplexes wäre nun vorzüglich folgendes zu bemerken:

Die Doppelsäuren dieser Art sind nichts, als völlig normale Anhydrosäuren, und eigentlich nur darin von der Pyrophosphorsäure  $(HO)_2 \cdot PO \cdot O \cdot PO \cdot (OH)_2$ , die für alle als Typus gelten könnte, unterschieden, daß in ihnen zwei verschiedene Säureradikale durch Vermittelung des Sauerstoffes als gemeinschaftliches Ganzes wirken.

Es zeigt sich hierbei, daß von diesen zwei Säureradikalen das eine als Grundlage des Ganzen eine dermaßen vorherrschende Stellung einnimmt, daß es nicht nur über die Sättigungskapazität des Ganzen entscheidet, sondern auch in einer gewissen Weise die Menge der in wechselnden Verhältnissen auftretenden accessorischen Säure reguliert.

Die den ganzen Komplex vor allem beeinflussende Stellung scheint fast ausschließlich Metalloidsäuren zuzukommen, d. h.

wohl markierten, mehrbasischen Säuren eines mehratomigen Grundstoffes von niedrigem Atomgewichte, für welchen die negativen Tendenzen von vornherein überwiegend sind. Andererseits ist das accessorische Glied regelmäfsig eine Metallsäure, die Säure eines mehratomigen Grundstoffes von höherem Atomgewichte und deshalb von vornherein mit entschiedener Neigung nach der positiven Seite, vor anderen doch und nahezu ausschliesslich die Molybdän- und Wolframsäure. Die Chromsäure und Vanadinsäure bilden die natürlichen Übergangsformen zwischen diesen verschiedenen Klassen von Säuren, mit dem Vermögen nach beiden Seiten viel schwächer ausgesprochen.

Es würde also hieraus folgen, dafs bezüglich der Nomenklatur statt der gewöhnlich benutzten Namen, wie Phosphormolybdänsäure, Arsenwolframsäure, es zweckentsprechender erscheinen könnte, Molybdänphosphorsäure, Wolframarsensäure zu sagen.

Das eigentümlich Regellose in ihrem Verhalten als Säuren, wodurch sich die Molybdän- und Wolframsäure auszeichnen, ist übrigens mehr als hinreichend bekannt. So ist beispielsweise das gewöhnliche, leicht zu erhaltende und gut krystallisierende Ammoniummolybdat hierfür ein sprechender Beweis. Mag die rechte Formel:  $3\text{Am}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$  oder, wie man jetzt anzunehmen scheint,  $5\text{Am}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3$  sein, wir sind von vornherein doch aufser Stande gesetzt, seine Zusammensetzung und die darauf beruhende eigentümliche Sättigungskapazität<sup>1</sup> atomistisch zu erklären. Wenn wir den Versuch dazu machen wollen, so finden wir uns unbedingt genötigt, in zwei Teile aufzulösen, wie  $2(\text{Am}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3) + \text{Am}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3$  und  $4(\text{Am}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3) + \text{Am}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$ , von denen jedes für sich leicht erklärt. So auch beim Wolfram mit dem völlig entsprechenden sog. Parawolframaten, wie  $5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3$ . Hier begegnen wir jedoch in den Metawolframaten andererseits Verbindungen einer Polysäure,<sup>1</sup> die bei unzweifelhaft atomistischem Baue,  $\text{HO} \cdot \text{WO}_2(\text{OWO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ , in jeder Hinsicht als eine selbständige und wohl charakterisierte, ohne Schwierigkeit in freiem Zustande zu erhaltende Säure auftritt.

Es kann unter solchen Umständen kein wunder nehmen, dafs auch bei den Kombinationen zwischen zwei verschiedenen Säuren neben den bei völlig atomistischem Baue viel besser markierten

<sup>1</sup> wie man das Gegenstück zu den entschieden Doppelsäuren bezeichnen könnte.

wohl markierten, mehrbasischen Säuren eines mehratomigen Grundstoffes von niedrigem Atomgewichte, für welchen die negativen Tendenzen von vornherein überwiegend sind. Andererseits ist das accessorische Glied regelmäfsig eine Metallsäure, die Säure eines mehratomigen Grundstoffes von höherem Atomgewichte und deshalb von vornherein mit entschiedener Neigung nach der positiven Seite, vor anderen doch und nahezu ausschliesslich die Molybdän- und Wolframsäure. Die Chromsäure und Vanadinsäure bilden die natürlichen Übergangsformen zwischen diesen verschiedenen Klassen von Säuren, mit dem Vermögen nach beiden Seiten viel schwächer ausgesprochen.

Es würde also hieraus folgen, dafs bezüglich der Nomenklatur statt der gewöhnlich benutzten Namen, wie Phosphormolybdänsäure, Arsenwolframsäure, es zweckentsprechender erscheinen könnte, Molybdänphosphorsäure, Wolframarsensäure zu sagen.

Das eigentümlich Regellose in ihrem Verhalten als Säuren, wodurch sich die Molybdän- und Wolframsäure auszeichnen, ist übrigens mehr als hinreichend bekannt. So ist beispielsweise das gewöhnliche, leicht zu erhaltende und gut krystallisierende Ammoniummolybdat hierfür ein sprechender Beweis. Mag die rechte Formel:  $3\text{Am}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$  oder, wie man jetzt anzunehmen scheint,  $5\text{Am}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3$  sein, wir sind von vornherein doch aufser Stande gesetzt, seine Zusammensetzung und die darauf beruhende eigentümliche Sättigungskapazität<sup>1</sup> atomistisch zu erklären. Wenn wir den Versuch dazu machen wollen, so finden wir uns unbedingt genötigt, in zwei Teile aufzulösen, wie  $2(\text{Am}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3) + \text{Am}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3$  und  $4(\text{Am}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3) + \text{Am}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$ , von denen jedes für sich leicht erklärt. So auch beim Wolfram mit dem völlig entsprechenden sog. Parawolframaten, wie  $5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3$ . Hier begegnen wir jedoch in den Metawolframaten andererseits Verbindungen einer Polysäure,<sup>1</sup> die bei unzweifelhaft atomistischem Baue,  $\text{HO} \cdot \text{WO}_2(\text{OWO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ , in jeder Hinsicht als eine selbständige und wohl charakterisierte, ohne Schwierigkeit in freiem Zustande zu erhaltende Säure auftritt.

Es kann unter solchen Umständen kein wunder nehmen, dafs auch bei den Kombinationen zwischen zwei verschiedenen Säuren neben den bei völlig atomistischem Baue viel besser markierten

<sup>1</sup> wie man das Gegenstück zu den entschieden Doppelsäuren bezeichnen könnte.

auch solche Verbindungen entstehen können, welche, wie die nach FRIEDHEIM angeführten Molybdänvanadate und zahlreiche andere, höchstens beim Auflösen in zwei Glieder in zweiter Hand eine atomistische Deutung zulassen. Beispiele hierfür finden wir auch bei Säuren, welche sonst der Erfahrung nach die Fähigkeit besitzen, auf die Menge der eintretenden Molybdän- und Wolframsäuren entschieden regulierend einzuwirken. So läßt sich das leicht darstellbare Molybdänphosphat,  $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$ , in keiner anderen Weise atomistisch auffassen, als durch Auflösen in die zwei einfachen Salze:  $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3$  und  $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$ , die dann beiderseits ohne weiteres eine atomistische Deutung gestatten. In anderen Fällen paßt es besser, nach Salzen der beiden verschiedenen Säuren zu teilen, wenn man es übrigens nicht überhaupt am besten findet, bei den durch die Analyse unmittelbar gegebenen Oxydformeln stehen zu bleiben.

Mit dem bis jetzt Angeführten ist jedoch die Möglichkeit zur Bildung von Doppelsäuren mit entschieden atomistischem Baue noch nicht erschöpft worden. Um einen vollständigen Überblick zu gewinnen, diene deshalb kurz noch folgendes:

Ich habe im vorigen die eigentlichen Doppelsäuren ohne weiteres als ganz normale Anhydrosäuren bezeichnen können, d. h. als Kombinationen von zwei Säureradikalen, welche durch Sauerstoff als Bindeglied, wie in  $\text{PO.O.PO}$ ,  $\text{PO.O.MoO}_2$ ,  $\text{JO.O.MoO}_2$  u. s. w. aneinander gekettet sind, und von welchen Radikalen das eine, hier links geschriebene, grundlegend ist.

Wie unsere chemischen Begriffe überhaupt, so ist auch derjenige der Säureradikale kein absolut strenger, d. h. der zum Radikal gehörende Sauerstoff, wie fest er auch gebunden sein mag, kann nicht ein für allemal des Austausches unfähig sein. So suchen wir bei der Kohlensäure  $\text{CO.O}$  vergebens das eine Sauerstoffatom gegen  $\text{OH}$ ,  $\text{OK}$ ,  $\text{ONa}$  u. s. w. auszutauschen. Mit dem organischen  $\text{OR}$  ist der Versuch gelungen. (Von dem Vergleiche mit anderen, deren Sauerstoff viel leichter beweglich ist, wie  $\text{SiO.O}$ , ist hier nicht die Rede.) In den vielen Derivaten der Phosphorsäure finden wir überall das als Radikal wirksame  $\text{PO}$  wieder, und fragen wir, warum, so kann wohl die Antwort keine andere sein, als daß der Sauerstoff für die Thätigkeit als Säure unbedingt von nöten ist. Dieses ergibt sich auch schon daraus, daß unter gewöhnlichen Umständen oder beim Einwirken von basischen Oxyden kein weiterer Austausch als gegen die Hydroxyle in Frage kommt. Ganz anders aber ist es in

auch solche Verbindungen entstehen können, welche, wie die nach FRIEDHEIM angeführten Molybdänvanadate und zahlreiche andere, höchstens beim Auflösen in zwei Glieder in zweiter Hand eine atomistische Deutung zulassen. Beispiele hierfür finden wir auch bei Säuren, welche sonst der Erfahrung nach die Fähigkeit besitzen, auf die Menge der eintretenden Molybdän- und Wolframsäuren entschieden regulierend einzuwirken. So läßt sich das leicht darstellbare Molybdänphosphat,  $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$ , in keiner anderen Weise atomistisch auffassen, als durch Auflösen in die zwei einfachen Salze:  $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3$  und  $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$ , die dann beiderseits ohne weiteres eine atomistische Deutung gestatten. In anderen Fällen paßt es besser, nach Salzen der beiden verschiedenen Säuren zu teilen, wenn man es übrigens nicht überhaupt am besten findet, bei den durch die Analyse unmittelbar gegebenen Oxydformeln stehen zu bleiben.

Mit dem bis jetzt Angeführten ist jedoch die Möglichkeit zur Bildung von Doppelsäuren mit entschieden atomistischem Baue noch nicht erschöpft worden. Um einen vollständigen Überblick zu gewinnen, diene deshalb kurz noch folgendes:

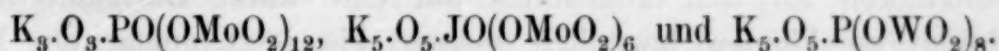
Ich habe im vorigen die eigentlichen Doppelsäuren ohne weiteres als ganz normale Anhydrosäuren bezeichnen können, d. h. als Kombinationen von zwei Säureradikalen, welche durch Sauerstoff als Bindeglied, wie in  $\text{PO.O.PO}$ ,  $\text{PO.O.MoO}_2$ ,  $\text{JO.O.MoO}_2$  u. s. w. aneinander gekettet sind, und von welchen Radikalen das eine, hier links geschriebene, grundlegend ist.

Wie unsere chemischen Begriffe überhaupt, so ist auch derjenige der Säureradikale kein absolut strenger, d. h. der zum Radikal gehörende Sauerstoff, wie fest er auch gebunden sein mag, kann nicht ein für allemal des Austausches unfähig sein. So suchen wir bei der Kohlensäure  $\text{CO.O}$  vergebens das eine Sauerstoffatom gegen  $\text{OH}$ ,  $\text{OK}$ ,  $\text{ONa}$  u. s. w. auszutauschen. Mit dem organischen  $\text{OR}$  ist der Versuch gelungen. (Von dem Vergleiche mit anderen, deren Sauerstoff viel leichter beweglich ist, wie  $\text{SiO.O}$ , ist hier nicht die Rede.) In den vielen Derivaten der Phosphorsäure finden wir überall das als Radikal wirksame  $\text{PO}$  wieder, und fragen wir, warum, so kann wohl die Antwort keine andere sein, als daß der Sauerstoff für die Thätigkeit als Säure unbedingt von nöten ist. Dieses ergibt sich auch schon daraus, daß unter gewöhnlichen Umständen oder beim Einwirken von basischen Oxyden kein weiterer Austausch als gegen die Hydroxyle in Frage kommt. Ganz anders aber ist es in

dem hier fraglichen Falle, wo es sich um den Austausch mit negativen Oxyden ( $\text{WO}_2 \cdot \text{O}$  u. s. w.) handelt, wobei das aus dem Tausche resultierende ungeachtet des Sauerstoffverbrauches fortwährend den Charakter eines starken Säureradikales behalten kann.

Kurz gesagt, ohne Rücksicht auf die große Bedeutung, welche jedenfalls den Säureradikalen zuerkannt werden muß, bedenke ich mich keinen Augenblick, der Erklärung KEHRMANN'S in allem beizustimmen, wenn er<sup>1</sup> für die von ihm beschriebene höchst interessante, dreibasische sog. Luteophosphorwolframsäure und ihre farblose fünfbasische Hydroform  $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{WO}_3$  Formeln vorschlägt, welche die Annahme einschließen, daß  $5\text{WO}_2 \cdot \text{O}$  unmittelbar an dem fünfatomigen P gebunden seien.

Wir stellen schließlic nach meiner früher vorgeschlagenen, nicht völlig atomistischen, in betreff der Säureradikale jedoch rationellen Schreibweise die Kalisalze der beiden im vorigen miteinander verglichenen Doppelsäuren und der wohl noch ziemlich alleinstehenden KEHRMANN'Schen Säure zusammen:



Die drei Salze auch rationell zu schreiben, wäre überflüssig. Für die zwei ersten ist die Formel schon früher besprochen. Für das dritte ergibt sie sich von selbst; eine Wahl kommt nicht in Frage.

Wie in den zuerst angeführten Beispielen die Drei- und Fünfbasizität des ganzen Komplexes augenscheinlich auf der Drei- und Fünfatomigkeit des Metalloidsäureradikales, und zu gleicher Zeit auch auf der Fünf- und Siebenatomigkeit des in demselben befindlichen Grundstoffes beruht, so weist im letzten Falle die Fünfbasizität ohne Zwischenglied auf die Fünfatomigkeit des Grundstoffes selbst hin.

Nehmen wir nun an, daß es sich besonders darum handelt, entscheidende Beweise für die Fünfatomigkeit des Phosphors und die Siebenatomigkeit des Jodes zu suchen, so sind wohl kaum anderswo bessere und unzweideutigere Belege zu finden, als durch Formeln wie die hier gegebenen für Doppelsäuren, bei deren Aufbau diese Grundstoffe als Grundlage gedient haben.

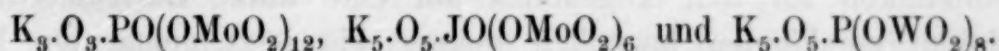
Dergleichen Beweise beizubringen in Bezug auf diejenige Modifikation des Jodes, welche in der Überjodsäure auftritt, war, wie ich

<sup>1</sup> Ber. chem. Ges. 20. 1812.

dem hier fraglichen Falle, wo es sich um den Austausch mit negativen Oxyden ( $\text{WO}_2 \cdot \text{O}$  u. s. w.) handelt, wobei das aus dem Tausche resultierende ungeachtet des Sauerstoffverbrauches fortwährend den Charakter eines starken Säureradikales behalten kann.

Kurz gesagt, ohne Rücksicht auf die große Bedeutung, welche jedenfalls den Säureradikalen zuerkannt werden muß, bedenke ich mich keinen Augenblick, der Erklärung KEHRMANN'S in allem beizustimmen, wenn er<sup>1</sup> für die von ihm beschriebene höchst interessante, dreibasische sog. Luteophosphorwolframsäure und ihre farblose fünfbasische Hydroform  $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{WO}_3$  Formeln vorschlägt, welche die Annahme einschließen, daß  $5\text{WO}_2 \cdot \text{O}$  unmittelbar an dem fünfatomigen P gebunden seien.

Wir stellen schließlic nach meiner früher vorgeschlagenen, nicht völlig atomistischen, in betreff der Säureradikale jedoch rationellen Schreibweise die Kalisalze der beiden im vorigen miteinander verglichenen Doppelsäuren und der wohl noch ziemlich alleinstehenden KEHRMANN'Schen Säure zusammen:



Die drei Salze auch rationell zu schreiben, wäre überflüssig. Für die zwei ersten ist die Formel schon früher besprochen. Für das dritte ergibt sie sich von selbst; eine Wahl kommt nicht in Frage.

Wie in den zuerst angeführten Beispielen die Drei- und Fünfbasizität des ganzen Komplexes augenscheinlich auf der Drei- und Fünfatomigkeit des Metalloidsäureradikales, und zu gleicher Zeit auch auf der Fünf- und Siebenatomigkeit des in demselben befindlichen Grundstoffes beruht, so weist im letzten Falle die Fünfbasizität ohne Zwischenglied auf die Fünfatomigkeit des Grundstoffes selbst hin.

Nehmen wir nun an, daß es sich besonders darum handelt, entscheidende Beweise für die Fünfatomigkeit des Phosphors und die Siebenatomigkeit des Jodes zu suchen, so sind wohl kaum anderswo bessere und unzweideutigere Belege zu finden, als durch Formeln wie die hier gegebenen für Doppelsäuren, bei deren Aufbau diese Grundstoffe als Grundlage gedient haben.

Dergleichen Beweise beizubringen in Bezug auf diejenige Modifikation des Jodes, welche in der Überjodsäure auftritt, war, wie ich

<sup>1</sup> Ber. chem. Ges. 20. 1812.

schon anfangs bemerkt habe, die nächste Veranlassung zu dieser Untersuchung.

Was derselben jedoch auch als Beitrag zur Kenntnis der großen Klasse der Doppelsäuren ein gewisses Interesse verleihen könnte, lag teils darin, daß, wie ich schon vor langer Zeit Anlaß gefunden habe besonders hervorzuheben, die Überjodsäure überhaupt eine ungewöhnlich bestimmte und einfache Gesetzmäßigkeit zu erkennen giebt, andererseits teils darin, daß sie wegen ihrer abweichend hohen Sättigungskapazität bei aller Ähnlichkeit mit der Phosphorsäure — deren im voraus wohl bekannte Verbindungen immer als Muster gelten sollten — doch in jedem Falle in Bezug auf die rein quantitativen Beziehungen bestimmte Verschiedenheiten zu erkennen geben mußte, die z. B. bei der allzu nahe verwandten Arsensäure von vornherein ausgeschlossen sind.

Um diese beiden Aufgaben einigermaßen zur Lösung zu bringen, habe ich geglaubt, mich ohne jeden Anspruch auf erschöpfende Vollständigkeit für den Augenblick auf eine kurze Darlegung beschränken zu können bezüglich meiner bis jetzt gemachten Erfahrungen über die Kombinationen von

### **Überjodsäure und Molybdänsäure.**

In Bezug auf die gewöhnlich angewandte Darstellungsmethode durch direkte Addition der Molybdänsäure zum fraglichen Perjodate, oder in Bezug auf die Darstellung aus freier Überjodsäure mit Molybdänsäure und dem Karbonate der Base habe ich nur auf das früher darüber Mitgeteilte zu verweisen. Außerdem machte ich auch den Versuch, zuerst die freie Säure aus Ba-Molybdat, Überjodsäure und Schwefelsäure in berechneter Menge darzustellen, um nachher diese mit der Base zu sättigen.

Die Analysen sind nach der besonderen Methode ausgeführt, die ich bei den Versuchen über die Doppelsäuren der Jodsäure in Anwendung brachte und in dem Aufsätze darüber näher beschrieben habe.<sup>1</sup> Dieselbe beruht im allgemeinen darauf, daß die Verbindung durch Wärme zersetzt wird und das freigemachte Jod durch eine stark erhitzte Rolle von Silberblech aufgenommen wird. Die Methode hat sich fortwährend gut bewährt und bietet keine geringen Vorteile im Vergleich mit anderen, die in Frage kommen könnten.

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. 40. 316.

schon anfangs bemerkt habe, die nächste Veranlassung zu dieser Untersuchung.

Was derselben jedoch auch als Beitrag zur Kenntnis der großen Klasse der Doppelsäuren ein gewisses Interesse verleihen könnte, lag teils darin, daß, wie ich schon vor langer Zeit Anlaß gefunden habe besonders hervorzuheben, die Überjodsäure überhaupt eine ungewöhnlich bestimmte und einfache Gesetzmäßigkeit zu erkennen giebt, andererseits teils darin, daß sie wegen ihrer abweichend hohen Sättigungskapazität bei aller Ähnlichkeit mit der Phosphorsäure — deren im voraus wohl bekannte Verbindungen immer als Muster gelten sollten — doch in jedem Falle in Bezug auf die rein quantitativen Beziehungen bestimmte Verschiedenheiten zu erkennen geben mußte, die z. B. bei der allzu nahe verwandten Arsensäure von vornherein ausgeschlossen sind.

Um diese beiden Aufgaben einigermaßen zur Lösung zu bringen, habe ich geglaubt, mich ohne jeden Anspruch auf erschöpfende Vollständigkeit für den Augenblick auf eine kurze Darlegung beschränken zu können bezüglich meiner bis jetzt gemachten Erfahrungen über die Kombinationen von

### **Überjodsäure und Molybdänsäure.**

In Bezug auf die gewöhnlich angewandte Darstellungsmethode durch direkte Addition der Molybdänsäure zum fraglichen Perjodate, oder in Bezug auf die Darstellung aus freier Überjodsäure mit Molybdänsäure und dem Karbonate der Base habe ich nur auf das früher darüber Mitgeteilte zu verweisen. Außerdem machte ich auch den Versuch, zuerst die freie Säure aus Ba-Molybdat, Überjodsäure und Schwefelsäure in berechneter Menge darzustellen, um nachher diese mit der Base zu sättigen.

Die Analysen sind nach der besonderen Methode ausgeführt, die ich bei den Versuchen über die Doppelsäuren der Jodsäure in Anwendung brachte und in dem Aufsätze darüber näher beschrieben habe.<sup>1</sup> Dieselbe beruht im allgemeinen darauf, daß die Verbindung durch Wärme zersetzt wird und das freigemachte Jod durch eine stark erhitzte Rolle von Silberblech aufgenommen wird. Die Methode hat sich fortwährend gut bewährt und bietet keine geringen Vorteile im Vergleich mit anderen, die in Frage kommen könnten.

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* 40. 316.

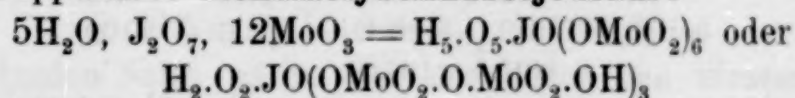
Unmittelbar aus dem Versuche ergibt sich natürlich neben der Menge des Jodes einerseits aus dem Glühreste: die Gesamtmenge von Metallsäure und Basis, andererseits aus dem Glühverluste diejenige von Überjodsäure + Wasser. Die sich aus dem Jodgehalt ergebende Menge von Überjodsäure ist bekannt; aus dieser und dem Glühverlust ergibt sich die Wassermenge, und letztere kann durch ein vorgelegtes gewogenes Chlorcalciumrohr kontrolliert werden. Für die Abscheidung der Molybdänsäure aus dem Glühreste habe ich meistens die Methode mittelst Behandeln mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  und Ausfällen mit Salpetersäure als  $\text{MoS}_3$  angewandt, bisweilen auch mit Bleizucker gefällt. Die letztere Methode ist deshalb weniger angenehm, weil die Fällung sehr leicht milchig durchs Filter geht. Dafs übrigens die Zusammensetzung des Niederschlages die richtige ist ( $\text{PbO}, \text{MoO}_3$ ), habe ich keinen Anlaß gefunden, zu bezweifeln.

Die krystallographischen Bestimmungen sind durch Dr. MATS WEIBULL ausgeführt worden, wofür ich ihm hiermit meinen Dank ausspreche.

Wie ich schon früher bemerkt habe, ist das augenscheinlich vor anderen normale Verhältnis zwischen den beiden Säuren —  $12\text{MoO}_3$  auf  $1\text{J}_2\text{O}_7$  —. Ausnahmsweise habe ich jedoch auch Verbindungen aufgefunden, in welchen die Molybdänsäure mit 8 und 2 Molekülen auftritt. Abgesehen von dem noch weniger eingehenden Studium der beiden zuletzt erwähnten Gruppen haben wir also drei besondere Reihen zu unterscheiden, welche nach den atomistischen Formeln mit den Namen Hexa-, Mono- und Tetramolybdänperjodate zu bezeichnen sind.

#### A) Hexamolybdänperjodate

von der Doppelsäure **Hexamolybdänüberjodsäure**



Ich mache den Anfang mit dem Natriumsalze, als dem zuerst dargestellten und analytisch bestimmten.

#### Natriumhexamolybdänperjodat.

Zur Darstellung wird gewöhnliches Na-Perjodat mit Molybdänsäure und zuletzt Na-Karbonat unter Wasser erhitzt, am besten nach der Formel:  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{JO} + 6\text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2\text{CO}$ , also nahezu 32 T.  $\text{MoO}_3$  und 4 T. Karbonat auf 10 T. Perjodat mit etwa 120 T. Wasser. Die gehörig verdampfte Lösung giebt wohl aus-

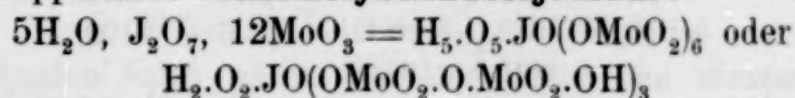
Unmittelbar aus dem Versuche ergibt sich natürlich neben der Menge des Jodes einerseits aus dem Glühreste: die Gesamtmenge von Metallsäure und Basis, andererseits aus dem Glühverluste diejenige von Überjodsäure + Wasser. Die sich aus dem Jodgehalt ergebende Menge von Überjodsäure ist bekannt; aus dieser und dem Glühverlust ergibt sich die Wassermenge, und letztere kann durch ein vorgelegtes gewogenes Chlorcalciumrohr kontrolliert werden. Für die Abscheidung der Molybdänsäure aus dem Glühreste habe ich meistens die Methode mittelst Behandeln mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  und Ausfällen mit Salpetersäure als  $\text{MoS}_3$  angewandt, bisweilen auch mit Bleizucker gefällt. Die letztere Methode ist deshalb weniger angenehm, weil die Fällung sehr leicht milchig durchs Filter geht. Dafs übrigens die Zusammensetzung des Niederschlages die richtige ist ( $\text{PbO}, \text{MoO}_3$ ), habe ich keinen Anlaß gefunden, zu bezweifeln.

Die krystallographischen Bestimmungen sind durch Dr. MATS WEIBULL ausgeführt worden, wofür ich ihm hiermit meinen Dank ausspreche.

Wie ich schon früher bemerkt habe, ist das augenscheinlich vor anderen normale Verhältnis zwischen den beiden Säuren —  $12\text{MoO}_3$  auf  $1\text{J}_2\text{O}_7$  —. Ausnahmsweise habe ich jedoch auch Verbindungen aufgefunden, in welchen die Molybdänsäure mit 8 und 2 Molekülen auftritt. Abgesehen von dem noch weniger eingehenden Studium der beiden zuletzt erwähnten Gruppen haben wir also drei besondere Reihen zu unterscheiden, welche nach den atomistischen Formeln mit den Namen Hexa-, Mono- und Tetramolybdänperjodate zu bezeichnen sind.

#### A) Hexamolybdänperjodate

von der Doppelsäure **Hexamolybdänüberjodsäure**



Ich mache den Anfang mit dem Natriumsalze, als dem zuerst dargestellten und analytisch bestimmten.

#### Natriumhexamolybdänperjodat.

Zur Darstellung wird gewöhnliches Na-Perjodat mit Molybdänsäure und zuletzt Na-Karbonat unter Wasser erhitzt, am besten nach der Formel:  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{JO} + 6\text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2\text{CO}$ , also nahezu 32 T.  $\text{MoO}_3$  und 4 T. Karbonat auf 10 T. Perjodat mit etwa 120 T. Wasser. Die gehörig verdampfte Lösung giebt wohl aus-

gebildete, einfach rhomboëdrische Krystalle, aber daneben auch, besonders nach abermaligem Lösen in warmem Wasser, vielflächige, etwas gelbliche Prismen, die ohne jede Schwierigkeit von jenen abgesondert werden können.

Das Salz tritt also in zwei verschiedenen Formen auf:

a) Rhomboëdrisches Natriumsalz.

Außer der leicht erkenntlichen Krystallform ist für das Salz bezeichnend, daß es an der Luft bald unter Verwitterung rein weiß und undurchsichtig wird. Die Krystalle können bis zu etwa Centimeterlänge erhalten werden. Leicht löslich in Wasser.

Über die Form teilt WEIBULL mit:

„Das Salz ist hexagonal, rhomboëdrisch. Die Krystalle bilden ein spitzes Rhomboëder auf  $75^{\circ} 11'$ . Die Messungen ergaben:

$$R : R_1 = (10\bar{1}1) : \bar{1}101 = 104^{\circ} 35' - 105^{\circ} 5'$$

woraus das Achsenverhältnis  $a : c$  berechnet wird:

$$1 : 1.9635$$

Keine deutlichen Durchgänge.“

Bei der Analyse wurde gefunden:

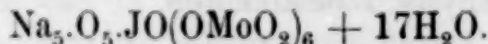
An. 1. 0.1644 g gab 0.0222 g Jod, entsprechend 0.0098 Sauerstoff. Glühverlust 0.085, also Wasser 0.053. Rest 0.1794 gab 0.0602  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit 0.0263  $\text{Na}_2\text{O}$ , also 0.1531  $\text{MoO}_3$ .

An. 2. 0.3594 g gab 0.0304 Jod, entspr. 0.01342 Sauerstoff. Verlust 0.1154, also Wasser 0.07194. Glührest 0.244.

Entspricht der Formel:  $5\text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 34\text{H}_2\text{O}$ .

		Ber.	An. 1.	An. 2.
$5\text{Na}_2\text{O}$	— 310 —	10.28	10.32	—
$12\text{MoO}_3$	— 1728 —	57.30	57.53	—
$\text{J}_2$	— 253.7 —	8.41	8.39	8.45
$\text{O}_7$	— 112 —	3.72	3.70	3.73
$34\text{H}_2\text{O}$	— 612 —	20.29	20.06	20.02
	<u>3015.7</u>	<u>100.00</u>		

Die Analysen stimmen also mit der angegebenen Formel oder was einerlei ist:



b) Asymmetrisches Natriumsalz.

Große Krystalle, die in der Luft ihren Glanz behalten. Übriges nach der näheren Beschreibung von WEIBULL:

Durchsichtige, etwas ins Gelbliche gehende Tafeln, vierseitig, aber mit den spitzen Kanten von einer kurzen Querfläche abgestumpft. Auftretende Flächen dieselben, wie beim Kaliumsalze (vgl. dieses).

gebildete, einfach rhomboëdrische Krystalle, aber daneben auch, besonders nach abermaligem Lösen in warmem Wasser, vielflächige, etwas gelbliche Prismen, die ohne jede Schwierigkeit von jenen abgesondert werden können.

Das Salz tritt also in zwei verschiedenen Formen auf:

a) Rhomboëdrisches Natriumsalz.

Außer der leicht erkenntlichen Krystallform ist für das Salz bezeichnend, daß es an der Luft bald unter Verwitterung rein weiß und undurchsichtig wird. Die Krystalle können bis zu etwa Centimeterlänge erhalten werden. Leicht löslich in Wasser.

Über die Form teilt WEIBULL mit:

„Das Salz ist hexagonal, rhomboëdrisch. Die Krystalle bilden ein spitzes Rhomboëder auf  $75^{\circ} 11'$ . Die Messungen ergaben:

$$R : R_1 = (10\bar{1}1) : \bar{1}101 = 104^{\circ} 35' - 105^{\circ} 5'$$

woraus das Achsenverhältnis  $a : c$  berechnet wird:

$$1 : 1.9635$$

Keine deutlichen Durchgänge.“

Bei der Analyse wurde gefunden:

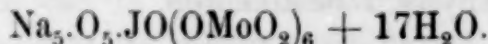
An. 1. 0.1644 g gab 0.0222 g Jod, entsprechend 0.0098 Sauerstoff. Glühverlust 0.085, also Wasser 0.053. Rest 0.1794 gab 0.0602  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit 0.0263  $\text{Na}_2\text{O}$ , also 0.1531  $\text{MoO}_3$ .

An. 2. 0.3594 g gab 0.0304 Jod, entspr. 0.01342 Sauerstoff. Verlust 0.1154, also Wasser 0.07194. Glührest 0.244.

Entspricht der Formel:  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ .

		Ber.	An. 1.	An. 2.
$5\text{Na}_2\text{O}$	— 310 —	10.28	10.32	—
$12\text{MoO}_3$	— 1728 —	57.30	57.53	—
$\text{J}_2$	— 253.7 —	8.41	8.39	8.45
$\text{O}_7$	— 112 —	3.72	3.70	3.73
$34\text{H}_2\text{O}$	— 612 —	20.29	20.06	20.02
	<u>3015.7</u>	<u>100.00</u>		

Die Analysen stimmen also mit der angegebenen Formel oder was einerlei ist:



b) Asymmetrisches Natriumsalz.

Große Krystalle, die in der Luft ihren Glanz behalten. Übriges nach der näheren Beschreibung von WEIBULL:

Durchsichtige, etwas ins Gelbliche gehende Tafeln, vierseitig, aber mit den spitzen Kanten von einer kurzen Querfläche abgestumpft. Auftretende Flächen dieselben, wie beim Kaliumsalze (vgl. dieses).

$$a : b : c = 1.0557 : 1.1072$$

$$\begin{array}{ll} A = 127^{\circ} 52' & \alpha = 127^{\circ} 57' \\ B = 60^{\circ} 58' & \beta = 60^{\circ} 51' \\ C = 100^{\circ} 0' & \gamma = 79^{\circ} 37' \end{array}$$

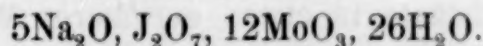
Winkel	Gefunden	Berechnet
$a : b = (100) : (010)$	$100^{\circ} 0' *^1$	—
$a : p = (100) : (110)$	$59^{\circ} 19' *$	—
$a : z = (100) : (\bar{1}00)$	$67^{\circ} 53' *$	—
$r : e = (\bar{1}01) : (001)$	$51^{\circ} 9' *$	—
$r : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	$46^{\circ} 56' *$	—
$r : c = (\bar{1}01) : (011)$	$80^{\circ} 54'$	$80^{\circ} 46'$
$a : o = (100) : (\bar{1}11)$	$56^{\circ} 45'$	$57^{\circ} 5'$
$r : o = (\bar{1}01) : (\bar{1}11)$	$61^{\circ} 56'$	$61^{\circ} 53'$

Es ist nicht mit dem Kalisalze isomorph, aber durchgehende Analogien finden sich in gewissen Zonen.“

An. 1. 0.5154 g gab 0.0446 g Jod, Verlust 0.1544, Wasser (gewogen) 0.0854. Der Glührest 0.361 g gab 0.1298  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit 0.0567  $\text{Na}_2\text{O}$ , also 0.3043  $\text{MoO}_3$ .

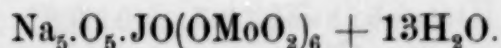
An. 2. 0.3572 g gab 0.2503 Glührest mit 0.0389  $\text{Na}_2\text{O}$ , Jod 0.0324, entspr. 0.0142 Sauerstoff.

Entspricht am nächsten der Formel:



	Ber.	An. 1.	An. 2.
$5\text{Na}_2\text{O} - 310 -$	10.80	10.99	10.90
$12\text{MoO}_3 - 1728 -$	60.17	59.08	59.17
$\text{J}_2 - 253.7 -$	8.83	8.62	9.07
$\text{O}_7 - 112 -$	3.90	3.82	3.97
$26\text{H}_2\text{O} - 468 -$	16.30	16.57	16.89
	<u>2871.7</u>	<u>100.00</u>	

Die Analysen stimmen nicht so gut wie im vorigen Falle, aber möchten doch hinreichend die angeführte Formel bestätigen, oder atomistisch:



Die beiden Salze wären also nur durch den Wassergehalt, 17 und 13 Mol., verschieden.

Von Reaktionen des gelösten Salzes sind hauptsächlich folgende zu bemerken:

Chlorbaryum fällt sogleich mikroskopische Krystalle in dünnen Prismen; Chlorstrontium giebt erst nach einer Zeit krystallinischen Absatz, Chlorcalcium keinen schwerer löslichen.

<sup>1</sup> Die mit dem Zeichen \* markierten Winkel sind bei der Berechnung angewandt worden.

$$a : b : c = 1.0557 : 1.1072$$

$$\begin{array}{ll} A = 127^{\circ} 52' & \alpha = 127^{\circ} 57' \\ B = 60^{\circ} 58' & \beta = 60^{\circ} 51' \\ C = 100^{\circ} 0' & \gamma = 79^{\circ} 37' \end{array}$$

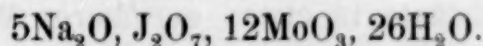
Winkel	Gefunden	Berechnet
$a : b = (100) : (010)$	$100^{\circ} 0' *^1$	—
$a : p = (100) : (110)$	$59^{\circ} 19' *$	—
$a : z = (100) : (\bar{1}00)$	$67^{\circ} 53' *$	—
$r : e = (\bar{1}01) : (001)$	$51^{\circ} 9' *$	—
$r : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	$46^{\circ} 56' *$	—
$r : c = (\bar{1}01) : (011)$	$80^{\circ} 54'$	$80^{\circ} 46'$
$a : o = (100) : (\bar{1}11)$	$56^{\circ} 45'$	$57^{\circ} 5'$
$r : o = (\bar{1}01) : (\bar{1}11)$	$61^{\circ} 56'$	$61^{\circ} 53'$

Es ist nicht mit dem Kalisalze isomorph, aber durchgehende Analogien finden sich in gewissen Zonen.“

An. 1. 0.5154 g gab 0.0446 g Jod, Verlust 0.1544, Wasser (gewogen) 0.0854. Der Glührest 0.361 g gab 0.1298  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit 0.0567  $\text{Na}_2\text{O}$ , also 0.3043  $\text{MoO}_3$ .

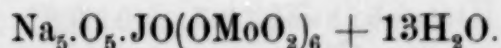
An. 2. 0.3572 g gab 0.2503 Glührest mit 0.0389  $\text{Na}_2\text{O}$ , Jod 0.0324, entspr. 0.0142 Sauerstoff.

Entspricht am nächsten der Formel:



	Ber.	An. 1.	An. 2.
$5\text{Na}_2\text{O} -$	310 —	10.80 —	10.99 —
$12\text{MoO}_3 -$	1728 —	60.17 —	59.08 —
$\text{J}_2 -$	253.7 —	8.83 —	8.62 —
$\text{O}_7 -$	112 —	3.90 —	3.82 —
$26\text{H}_2\text{O} -$	468 —	16.30 —	16.57 —
	<u>2871.7</u> —	<u>100.00</u>	

Die Analysen stimmen nicht so gut wie im vorigen Falle, aber möchten doch hinreichend die angeführte Formel bestätigen, oder atomistisch:



Die beiden Salze wären also nur durch den Wassergehalt, 17 und 13 Mol., verschieden.

Von Reaktionen des gelösten Salzes sind hauptsächlich folgende zu bemerken:

Chlorbaryum fällt sogleich mikroskopische Krystalle in dünnen Prismen; Chlorstrontium giebt erst nach einer Zeit krystallinischen Absatz, Chlorcalcium keinen schwerer löslichen.

<sup>1</sup> Die mit dem Zeichen \* markierten Winkel sind bei der Berechnung angewandt worden.

Bleizucker giebt eine starke, wie es scheint, amorphe, Silber-  
salz deutlich krystallinische Fällung.

Manganchlorür und Chlorzink geben nach einiger Zeit eine  
krystallinische Salzkruste, besonders im letzteren Falle mit etwas  
flockiger Fällung gemischt.

Quecksilberchlorid und Kupferacetat geben keine Fällung.

Von Salzen, welche bei doppelter Zersetzung entstehen können,  
ist also das mit Blei unlöslich, mit Silber und Baryum sehr schwer  
löslich, mit Calcium, Quecksilber und Kupfer leicht löslich. Andere,  
wie die mit Sr und Mn sind schwerer löslich.

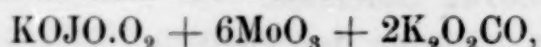
Salpetersäure und Salzsäure bewirken keine für das Auge  
merkbare Veränderung.

Ammoniak giebt, vorsichtig zugesetzt, krystallinische Fällung.

Einige dieser aus dem Natriumsalze entstehenden Produkte finden  
sich im folgenden näher beschrieben.

#### Kaliumhexamolybdänperjodat.

Dargestellt, wie das Na-Salz, aus dem gewöhnlichen schwer lös-  
lichen Perjodate etwa nach der Formel:



aber mit dem Karbonate in etwas geringerer Menge als berechnet,  
ohngefähr  $1\frac{1}{2}$  Mol. Die Bildung unlöslicher Zersetzungsprodukte  
tritt hier leichter ein. Das Salz krystallisiert wohl in grossen glän-  
zenden Prismen. Schwerer löslich als das Na-Salz.

Über die Krystallform teilt WEIBULL mit: Schiefe vier- oder  
sechsseitige Tafeln des asymmetrischen Systemes. Beobachtete  
Flächen:  $a$  [100],  $b$  [010],  $c$  [001],  $p$  [110],  $q$  [011],  $r$   $\bar{1}$ 01] und  
 $o$   $\bar{1}$ 11]. Die Krystalle sind oft tafelförmig nach  $b$  [010], und neben  
dieser Fläche sind gewöhnlich nur  $a$  [100] und  $c$  [001] deutlicher  
ausgebildet. Keine deutliche Durchgänge.

$$a : b : c = 0.7497 : 1 : 0.9708.$$

$$A = 98^\circ 21' \quad \alpha = 101^\circ 9\frac{1}{2}'$$

$$B = 69^\circ 26\frac{1}{2}' \quad \beta = 68^\circ 10'$$

$$C = 84^\circ 11' \quad \gamma = 80^\circ 34'$$

Winkel:	Gefunden:	Berechnet:
$a : p = (100) : (110)$	$33^\circ 20'$	$33^\circ 21'$
$a : b = (100) : (010)$	$84^\circ 11' *$	—
$a : q = (100) : (011)$	$69^\circ 15' *$	—
$q : o = (011) : (\bar{1}11)$	$56^\circ 31' *$	—
$a : c = (100) : (001)$	$69^\circ 25'$	$69^\circ 26\frac{1}{2}'$
$b : q = (010) : (011)$	$52^\circ 3'$	$52^\circ 9'$
$q : c = (011) : (001)$	$46^\circ 12' *$	—
$b : o = (010) : (\bar{1}11)$	$63^\circ 46' *$	—

Bleizucker giebt eine starke, wie es scheint, amorphe, Silber-  
salz deutlich krystallinische Fällung.

Manganchlorür und Chlorzink geben nach einiger Zeit eine  
krystallinische Salzkruste, besonders im letzteren Falle mit etwas  
flockiger Fällung gemischt.

Quecksilberchlorid und Kupferacetat geben keine Fällung.

Von Salzen, welche bei doppelter Zersetzung entstehen können,  
ist also das mit Blei unlöslich, mit Silber und Baryum sehr schwer  
löslich, mit Calcium, Quecksilber und Kupfer leicht löslich. Andere,  
wie die mit Sr und Mn sind schwerer löslich.

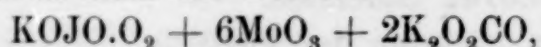
Salpetersäure und Salzsäure bewirken keine für das Auge  
merkbare Veränderung.

Ammoniak giebt, vorsichtig zugesetzt, krystallinische Fällung.

Einige dieser aus dem Natriumsalze entstehenden Produkte finden  
sich im folgenden näher beschrieben.

#### Kaliumhexamolybdänperjodat.

Dargestellt, wie das Na-Salz, aus dem gewöhnlichen schwer lös-  
lichen Perjodate etwa nach der Formel:



aber mit dem Karbonate in etwas geringerer Menge als berechnet,  
ohngefähr  $1\frac{1}{2}$  Mol. Die Bildung unlöslicher Zersetzungsprodukte  
tritt hier leichter ein. Das Salz krystallisiert wohl in grossen glän-  
zenden Prismen. Schwerer löslich als das Na-Salz.

Über die Krystallform teilt WEIBULL mit: Schiefe vier- oder  
sechsseitige Tafeln des asymmetrischen Systemes. Beobachtete  
Flächen:  $a$  [100],  $b$  [010],  $c$  [001],  $p$  [110],  $q$  [011],  $r$   $\bar{1}$ 01] und  
 $o$   $\bar{1}$ 11]. Die Krystalle sind oft tafelförmig nach  $b$  [010], und neben  
dieser Fläche sind gewöhnlich nur  $a$  [100] und  $c$  [001] deutlicher  
ausgebildet. Keine deutliche Durchgänge.

$$a : b : c = 0.7497 : 1 : 0.9708.$$

$$A = 98^\circ 21' \quad \alpha = 101^\circ 9\frac{1}{2}'$$

$$B = 69^\circ 26\frac{1}{2}' \quad \beta = 68^\circ 10'$$

$$C = 84^\circ 11' \quad \gamma = 80^\circ 34'$$

Winkel:	Gefunden:	Berechnet:
$a : p = (100) : (110)$	$33^\circ 20'$	$33^\circ 21'$
$a : b = (100) : (010)$	$84^\circ 11' *$	—
$a : q = (100) : (011)$	$69^\circ 15' *$	—
$q : o = (011) : (\bar{1}11)$	$56^\circ 31' *$	—
$a : c = (100) : (001)$	$69^\circ 25'$	$69^\circ 26\frac{1}{2}'$
$b : q = (010) : (011)$	$52^\circ 3'$	$52^\circ 9'$
$q : c = (011) : (001)$	$46^\circ 12' *$	—
$b : o = (010) : (\bar{1}11)$	$63^\circ 46' *$	—

Von mehreren Analysen beschränke ich mich darauf, die zuletzt ausgeführten mitzuteilen.

An. 1. 0.54 g gab 0.05 Jod, entsprechend 0.02207 Sauerstoff und 0.043 gewogenes, 0.0415 aus dem Verluste ber. Wasser. Aus dem Glühreste 0.4264 mit Bleizucker etc. 0.1602  $K_2SO_4$  mit 0.0866  $K_2O$ , woraus  $MoO_3$  0.33974.

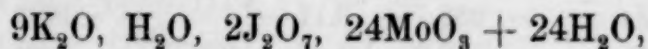
An. 2. 0.3508 g gab beim Schmelzen im Tiegel einen Rest 0.2782, woraus mit  $NH_3$ ,  $H_2S$  etc. 0.103  $K_2SO_4$ .

An. 3. 0.6223 g gab 0.578 Jod, entsprechend 0.0255 Sauerstoff. Wasser aus dem Verluste 0.0472 (gewogen 0.0522). Glührest 0.4918 gab mit Bleizucker 0.181  $K_2SO_4$  mit 0.0979  $K_2O$  und 1.0046 Bleimolybdat mit  $MoO_3$  0.39417, nach dem Kaligehalte berechnet 0.3939.

Nach der Formel:  $5K_2O, J_2O_7, 12MoO_3, 12H_2O$ :

	Ber.	An. 1.	An. 2.	An. 3.
$5K_2O$	— 471.3 — 16.94 —	15.90 —	15.86 —	15.74
$12MoO_3$	— 1728 — 62.14 —	63.06	—	63.34
$J_2$	— 253.7 — 9.12 —	9.25	—	9.29
$O_7$	— 112 — 4.03 —	4.08	—	4.10
$12H_2O$	— 216 — 7.77 —	7.97	—	7.58
	2781	100.00		100.05.

Bei einem, den äußeren Eigenschaften nach so gut markierten Salze, wie dieses ist, wäre allerdings bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Analyse zu erwarten. Der Kaliumgehalt ist immer etwas zu gering erhalten worden, gleich wie der Molybdängehalt entsprechend zu hoch. So auch bei einigen älteren Analysen mit  $K_2O$  16.03 und 15.59 %. Da die Schwierigkeiten der Analyse wohl keine unüberwindlichen sein können, liegt allerdings die Annahme am nächsten, daß zum Teil das Kalium durch Wasserstoff (oder  $K_2O$  durch  $H_2O$ ) ersetzt ist, etwa nach der Formel:



die berechnet giebt:

$4\frac{1}{2}K_2O$	— 424.17 —	15.47
$12MoO_3$	— 1728 —	63.00
$J_2$	— 253.70 —	9.25
$O_7$	— 112 —	4.08
$12\frac{1}{2}H_2O$	— 225 —	8.20
	2742.87	100.00.

Die Rechnung stimmt jedenfalls so entschieden besser. Es erklärt sich auch sehr natürlich, daß die Neigung zur Bildung von sauren Salzen beim Kalium bestimmter hervortritt, als beim Natrium.

Von mehreren Analysen beschränke ich mich darauf, die zuletzt ausgeführten mitzuteilen.

An. 1. 0.54 g gab 0.05 Jod, entsprechend 0.02207 Sauerstoff und 0.043 gewogenes, 0.0415 aus dem Verluste ber. Wasser. Aus dem Glühreste 0.4264 mit Bleizucker etc. 0.1602  $K_2SO_4$  mit 0.0866  $K_2O$ , woraus  $MoO_3$  0.33974.

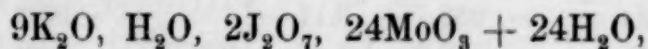
An. 2. 0.3508 g gab beim Schmelzen im Tiegel einen Rest 0.2782, woraus mit  $NH_3$ ,  $H_2S$  etc. 0.103  $K_2SO_4$ .

An. 3. 0.6223 g gab 0.578 Jod, entsprechend 0.0255 Sauerstoff. Wasser aus dem Verluste 0.0472 (gewogen 0.0522). Glührest 0.4918 gab mit Bleizucker 0.181  $K_2SO_4$  mit 0.0979  $K_2O$  und 1.0046 Bleimolybdat mit  $MoO_3$  0.39417, nach dem Kaligehalte berechnet 0.3939.

Nach der Formel:  $5K_2O, J_2O_7, 12MoO_3, 12H_2O$ :

	Ber.	An. 1.	An. 2.	An. 3.
$5K_2O$	— 471.3 — 16.94 —	15.90 —	15.86 —	15.74
$12MoO_3$	— 1728 — 62.14 —	63.06	—	63.34
$J_2$	— 253.7 — 9.12 —	9.25	—	9.29
$O_7$	— 112 — 4.03 —	4.08	—	4.10
$12H_2O$	— 216 — 7.77 —	7.97	—	7.58
	2781	100.00		100.05.

Bei einem, den äußeren Eigenschaften nach so gut markierten Salze, wie dieses ist, wäre allerdings bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Analyse zu erwarten. Der Kaliumgehalt ist immer etwas zu gering erhalten worden, gleich wie der Molybdängehalt entsprechend zu hoch. So auch bei einigen älteren Analysen mit  $K_2O$  16.03 und 15.59 %. Da die Schwierigkeiten der Analyse wohl keine unüberwindlichen sein können, liegt allerdings die Annahme am nächsten, daß zum Teil das Kalium durch Wasserstoff (oder  $K_2O$  durch  $H_2O$ ) ersetzt ist, etwa nach der Formel:

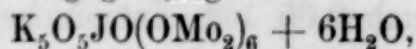


die berechnet giebt:

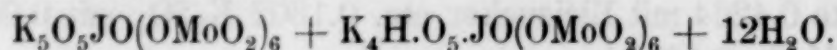
$4\frac{1}{2}K_2O$	— 424.17 —	15.47
$12MoO_3$	— 1728 —	63.00
$J_2$	— 253.70 —	9.25
$O_7$	— 112 —	4.08
$12\frac{1}{2}H_2O$	— 225 —	8.20
	2742.87	100.00.

Die Rechnung stimmt jedenfalls so entschieden besser. Es erklärt sich auch sehr natürlich, daß die Neigung zur Bildung von sauren Salzen beim Kalium bestimmter hervortritt, als beim Natrium.

Bei solcher Annahme wäre also die atomistische Formel, statt derjenigen des völlig gesättigten:

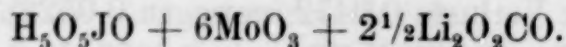


die eines  $\frac{1}{10}$  sauren Salzes:



#### Lithiumhexamolybdänperjodat.

Dargestellt aus freier Überjodsäure, Molybdänsäure und Lithiumkarbonat nach der Formel:



Ist wie das Natriumsalz in zwei Formen erhalten worden:

##### a) Rhomboëdrisches Lithiumsalz.

Abgesetzt aus der Lösung nach b) bei weiterer freiwilliger Verdampfung. Nach WEIBULLS Beschreibung: „Durchsichtige Krystalle nicht so leicht verwitternd wie das Na-Salz. Der Polkantenwinkel des Rhomboëders ist =  $76^\circ 11'$ . Die Messungen gaben:

$$R : R = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) = 103^\circ 37' - 103^\circ 52'$$

Das Achsenverhältnis wird also:

$$a : c = 1 : 1.8823.$$

Keine Durchgänge.“

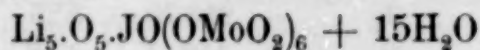
An. 1. 0.318 g verlor beim Glühen 0.104 g. Der Rest 0.214 gab 0.068  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  mit 0.01856  $\text{Li}_2\text{O}$ .

An. 2. 0.2306 g gab 0.0208 Jod, entsprechend 0.0092 Sauerstoff und den Verlust im ganzen 0.0752 g.

Nach der Formel:  $5\text{Li}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 30\text{H}_2\text{O}$

	An. 1.	An. 2.
$5\text{Li}_2\text{O}$ — 150.2 — 5.40 —	5.83 —	67.39
$12\text{MoO}_3$ — 1728.0 — 62.07 —	61.47 —	
$\text{J}_2$ — 253.7 — 9.11 —	—	9.02
$\text{O}_7$ — 112.0 — 4.02 —	32.70 —	3.99
$30\text{H}_2\text{O}$ — 540.0 — 19.40 —	—	19.60
	2783.9	100.00

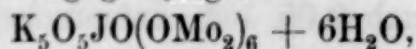
Die Formel wäre also:



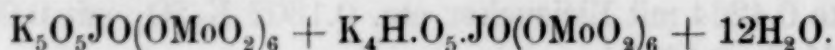
##### b) Prismatisches Lithiumsalz.

Setzte sich aus der ursprünglichen Lösung zuerst ab in warzenförmig gruppierten, sehr kleinen prismatischen Krystallen, dem Glase fest anhaftende Krusten bildend. Krystallographisch nicht bestimmbar.

Bei solcher Annahme wäre also die atomistische Formel, statt derjenigen des völlig gesättigten:

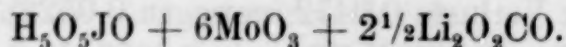


die eines  $\frac{1}{10}$  sauren Salzes:



#### Lithiumhexamolybdänperjodat.

Dargestellt aus freier Überjodsäure, Molybdänsäure und Lithiumkarbonat nach der Formel:



Ist wie das Natriumsalz in zwei Formen erhalten worden:

##### a) Rhomboëdrisches Lithiumsalz.

Abgesetzt aus der Lösung nach b) bei weiterer freiwilliger Verdampfung. Nach WEIBULLS Beschreibung: „Durchsichtige Krystalle nicht so leicht verwitternd wie das Na-Salz. Der Polkantenwinkel des Rhomboëders ist =  $76^\circ 11'$ . Die Messungen gaben:

$$R : R = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) = 103^\circ 37' - 103^\circ 52'$$

Das Achsenverhältnis wird also:

$$a : c = 1 : 1.8823.$$

Keine Durchgänge.“

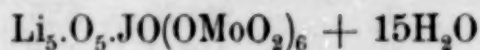
An. 1. 0.318 g verlor beim Glühen 0.104 g. Der Rest 0.214 gab 0.068  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  mit 0.01856  $\text{Li}_2\text{O}$ .

An. 2. 0.2306 g gab 0.0208 Jod, entsprechend 0.0092 Sauerstoff und den Verlust im ganzen 0.0752 g.

Nach der Formel:  $5\text{Li}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 30\text{H}_2\text{O}$

	An. 1.	An. 2.
$5\text{Li}_2\text{O}$ — 150.2 — 5.40 —	5.83 —	67.39
$12\text{MoO}_3$ — 1728.0 — 62.07 —	61.47 —	
$\text{J}_2$ — 253.7 — 9.11 —	—	9.02
$\text{O}_7$ — 112.0 — 4.02 —	32.70 —	3.99
$30\text{H}_2\text{O}$ — 540.0 — 19.40 —	—	19.60
	2783.9 100.00	

Die Formel wäre also:



##### b) Prismatisches Lithiumsalz.

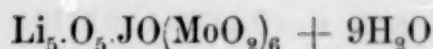
Setzte sich aus der ursprünglichen Lösung zuerst ab in warzenförmig gruppierten, sehr kleinen prismatischen Krystallen, dem Glase fest anhaftende Krusten bildend. Krystallographisch nicht bestimmbar.

Analyse: (Von Kand. GRÖNWALL) 0.219 g gab Jod 0.022 Wasser (gewogen) 0.0285. Glührest 0.1595 gab 0.043  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  mit 0.0117  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Nach der Formel:

$5\text{Li}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 18\text{H}_2\text{O}$			
		Ber.	Gef.
$5\text{Li}_2\text{O}$	— 150.2 —	5.85	5.35
$12\text{MoO}_3$	— 1728.0 —	67.29	67.49
$\text{J}_2$	— 253.7 —	9.88	10.05
$\text{O}_7$	— 112.0 —	4.36	4.43
$18\text{H}_2\text{O}$	— 324.0 —	12.62	13.01
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	2567.9	100.00	100.33

oder nach Atomen:



#### Ammoniumhexamolybdänperjodat.

Darstellung wie beim Lithiumsalze, nach der Formel:  $\text{H}_5\text{O}_5\text{JO} + 6\text{MoO}_3 + 5\text{NH}_3$ , in der Form von Am-Karbonat in etwas geringerer Menge als nach der Rechnung angewendet. Prismatische, bisweilen ganz grofse glänzende Krystalle. Löslichkeit ungefähr wie das Kaliumsalz. Krystalle, wie sie am gewöhnlichsten auftreten, nach WEIBULL:

a) „vierseitige durchsichtige Tafeln, worin folgende Flächen auftreten: das Planpaar  $a$  [100],  $b$  [010],  $c$  [001], das Doma  $q$  [011], die Prismen  $m$  [110] und  $p$  [110] und die Pyramide  $o$  [111]. Die Krystalle sind tafelförmig nach  $q$  (011).

$$a : b : c = 0.7417 : 1 : 0.9550$$

$$A = 95^\circ 42' \frac{1}{2} \quad \alpha = 122^\circ 43'$$

$$B = 70^\circ 51' \quad \beta = 69^\circ 2'$$

$$C = 78^\circ 22' \quad \gamma = 75^\circ 29' \frac{1}{2}$$

Flächen	Winkel, gefund.	Berechnet.
$a : b = (100) : (010)$	$78^\circ 22' *$	—
$a : m = (100) : (110)$	$38^\circ 48' *$	—
$a : o = (100) : (111)$	$56^\circ 5' *$	—
$m : q = (110) : (011)$	$87^\circ 28' *$	—
$q : o = (011) : (111)$	$57^\circ 25' *$	—
$b : q = (010) : (011)$	$50^\circ 50'$	$50^\circ 33' \frac{1}{2}$
$q : c = (011) : (001)$	$45^\circ 30'$	$45^\circ 21'$
$c : o = (001) : (111)$	$70^\circ 30'$	$70^\circ 26' \frac{1}{2}$
$m : o = (110) : (111)$	$41^\circ 3'$	$40^\circ 53'$

Die Krystalle stimmen in Winkeln und Konstanten so nahe mit dem Kaliumsalze überein, dafs sie als isomorph betrachtet werden können.“

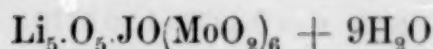
Diese Krystallform, welche sich nach späteren Versuchen als die in der Regel auftretende gezeigt hat, wurde beim ersten Darstellungs-

Analyse: (Von Kand. GRÖNWALL) 0.219 g gab Jod 0.022 Wasser (gewogen) 0.0285. Glührest 0.1595 gab 0.043  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  mit 0.0117  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Nach der Formel:

$5\text{Li}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 18\text{H}_2\text{O}$			
		Ber.	Gef.
$5\text{Li}_2\text{O}$	— 150.2 —	5.85	5.35
$12\text{MoO}_3$	— 1728.0 —	67.29	67.49
$\text{J}_2$	— 253.7 —	9.88	10.05
$\text{O}_7$	— 112.0 —	4.36	4.43
$18\text{H}_2\text{O}$	— 324.0 —	12.62	13.01
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	2567.9	100.00	100.33

oder nach Atomen:



#### Ammoniumhexamolybdänperjodat.

Darstellung wie beim Lithiumsalze, nach der Formel:  $\text{H}_5\text{O}_5\text{JO} + 6\text{MoO}_3 + 5\text{NH}_3$ , in der Form von Am-Karbonat in etwas geringerer Menge als nach der Rechnung angewendet. Prismatische, bisweilen ganz grofse glänzende Krystalle. Löslichkeit ungefähr wie das Kaliumsalz. Krystalle, wie sie am gewöhnlichsten auftreten, nach WEIBULL:

a) „vierseitige durchsichtige Tafeln, worin folgende Flächen auftreten: das Planpaar  $a$  [100],  $b$  [010],  $c$  [001], das Doma  $q$  [011], die Prismen  $m$  [110] und  $p$  [110] und die Pyramide  $o$  [111]. Die Krystalle sind tafelförmig nach  $q$  (011).

$$a : b : c = 0.7417 : 1 : 0.9550$$

$$A = 95^\circ 42' \frac{1}{2} \quad \alpha = 122^\circ 43'$$

$$B = 70^\circ 51' \quad \beta = 69^\circ 2'$$

$$C = 78^\circ 22' \quad \gamma = 75^\circ 29' \frac{1}{2}$$

Flächen	Winkel, gefund.	Berechnet.
$a : b = (100) : (010)$	$78^\circ 22' *$	—
$a : m = (100) : (110)$	$38^\circ 48' *$	—
$a : o = (100) : (111)$	$56^\circ 5' *$	—
$m : q = (110) : (011)$	$87^\circ 28' *$	—
$q : o = (011) : (111)$	$57^\circ 25' *$	—
$b : q = (010) : (011)$	$50^\circ 50'$	$50^\circ 33' \frac{1}{2}$
$q : c = (011) : (001)$	$45^\circ 30'$	$45^\circ 21'$
$c : o = (001) : (111)$	$70^\circ 30'$	$70^\circ 26' \frac{1}{2}$
$m : o = (110) : (111)$	$41^\circ 3'$	$40^\circ 53'$

Die Krystalle stimmen in Winkeln und Konstanten so nahe mit dem Kaliumsalze überein, dafs sie als isomorph betrachtet werden können.“

Diese Krystallform, welche sich nach späteren Versuchen als die in der Regel auftretende gezeigt hat, wurde beim ersten Darstellungs-

versuche nur an einigen, aus der Mutterlauge sich absetzenden grossen Krystallen beobachtet. Die aus der Lösung sich direkt absetzenden kleineren und mehr in die Länge gezogenen Krystalle gehören nach WEIBULL einer anderen Krystallform an. Obgleich es für jetzt noch im Unklaren geblieben ist, worin eigentlich der rein chemische Unterschied zwischen den beiden Formen liegt, will ich doch auch hier die krystallographischen Bestimmungen WEIBULLS folgen lassen.

b) „Dünne sechseckige Krystallblätter von scheinbar rhombischem Bau, Flächen:  $c$  [001], wonach sie tafelförmig sind, die schmalen Prismen  $m$  [110] und  $p$  [110] und die Domen  $q$  [011] und  $x$  [011].

$$a : b : c = 0.4973 : 1 : 0.5770$$

$$A = 83^{\circ} 0' 40'' \quad \alpha = 83^{\circ} 35'$$

$$B = 86^{\circ} 17' \quad \beta = 86^{\circ} 17'$$

$$C = 93^{\circ} 3' \quad \gamma = 78^{\circ} 4'$$

Flächen	Winkel, gefund.	Berechnet )
$c : p = (001) : (110)$	$89^{\circ} 4' *$	—
$c : m = (001) : (110)$	$84^{\circ} 1' *$	—
$p : m = (110) : (110)$	$46^{\circ} 42' *$	—
$q : p = (011) : (110)$	$101^{\circ} 33' *$	—
$q : m = (011) : (110)$	$75^{\circ} 27' *$	—
$c : x = (001) : (011)$	$31^{\circ} 50' \text{ approx.}$	$30^{\circ} 57'$
$c : q = (001) : (011)$	$28^{\circ} 0'$	$27^{\circ} 36'$

In Bezug auf die Analysen lag der Versuch nahe bei der Hand, die sonst mit allem Vorteil angewandte analytische Methode auch zur direkten Restimmung des Ammoniumgehaltes (nach der Relation  $4H^2O : (NH^4)^2O$ ) zu benutzen, indem ich zur vollständigen Oxydation Kaliumdichromat beimeschte. Abgesehen von der Unerläßlichkeit eines ganz vollständigen Trocknens der durchströmenden Luft, ergibt sich nun dabei, dafs zur Austreibung der letzten Spuren von Wasser eine lange andauernde und recht starke Erhitzung erfordert wird und deshalb die Grenze zwischen präexistierendem und neugebildetem Wasser sich schwierig mit der gehörigen Schärfe feststellen läfst.

Durch Erhitzung bis zum deutlichen Auftreten von Joddämpfen und besonderes Wägen des dabei abgeschiedenen Jodes läfst sich allerdings diese Schwierigkeit umgehen. Besonders grofs sind doch die Fehler allenfalls nicht und — wenn auch ohne Anspruch auf gröfsere Genauigkeit — so mögen die Ergebnisse der Versuche auch diesbezüglich mitgeteilt werden:

An. 1. 0.2856 g gab während 3 Stunden bei etwa  $160^{\circ}$  0.0256  $H_2O$ , beim Glühen 0.0416 g, woraus Ammoniumoxyd = 0.03004 g Jod = 0.0294.

versuche nur an einigen, aus der Mutterlauge sich absetzenden grossen Krystallen beobachtet. Die aus der Lösung sich direkt absetzenden kleineren und mehr in die Länge gezogenen Krystalle gehören nach WEIBULL einer anderen Krystallform an. Obgleich es für jetzt noch im Unklaren geblieben ist, worin eigentlich der rein chemische Unterschied zwischen den beiden Formen liegt, will ich doch auch hier die krystallographischen Bestimmungen WEIBULLS folgen lassen.

b) „Dünne sechseckige Krystallblätter von scheinbar rhombischem Bau, Flächen:  $c$  [001], wonach sie tafelförmig sind, die schmalen Prismen  $m$  [110] und  $p$  [110] und die Domen  $q$  [011] und  $x$  [011].

$$a : b : c = 0.4973 : 1 : 0.5770$$

$$A = 83^{\circ} 0' 40'' \quad \alpha = 83^{\circ} 35'$$

$$B = 86^{\circ} 17' \quad \beta = 86^{\circ} 17'$$

$$C = 93^{\circ} 3' \quad \gamma = 78^{\circ} 4'$$

Flächen	Winkel, gefund.	Berechnet )
$c : p = (001) : (110)$	$89^{\circ} 4' *$	—
$c : m = (001) : (110)$	$84^{\circ} 1' *$	—
$p : m = (110) : (110)$	$46^{\circ} 42' *$	—
$q : p = (011) : (110)$	$101^{\circ} 33' *$	—
$q : m = (011) : (110)$	$75^{\circ} 27' *$	—
$c : x = (001) : (011)$	$31^{\circ} 50' \text{ approx.}$	$30^{\circ} 57'$
$c : q = (001) : (011)$	$28^{\circ} 0'$	$27^{\circ} 36'$

In Bezug auf die Analysen lag der Versuch nahe bei der Hand, die sonst mit allem Vorteil angewandte analytische Methode auch zur direkten Restimmung des Ammoniumgehaltes (nach der Relation  $4H^2O : (NH^4)^2O$ ) zu benutzen, indem ich zur vollständigen Oxydation Kaliumdichromat beimeschte. Abgesehen von der Unerläßlichkeit eines ganz vollständigen Trocknens der durchströmenden Luft, ergibt sich nun dabei, dafs zur Austreibung der letzten Spuren von Wasser eine lange andauernde und recht starke Erhitzung erfordert wird und deshalb die Grenze zwischen präexistierendem und neugebildetem Wasser sich schwierig mit der gehörigen Schärfe feststellen läfst.

Durch Erhitzung bis zum deutlichen Auftreten von Joddämpfen und besonderes Wägen des dabei abgeschiedenen Jodes läfst sich allerdings diese Schwierigkeit umgehen. Besonders grofs sind doch die Fehler allenfalls nicht und — wenn auch ohne Anspruch auf gröfsere Genauigkeit — so mögen die Ergebnisse der Versuche auch diesbezüglich mitgeteilt werden:

An. 1. 0.2856 g gab während 3 Stunden bei etwa  $160^{\circ}$  0.0256  $H_2O$ , beim Glühen 0.0416 g, woraus Ammoniumoxyd = 0.03004 g Jod = 0.0294.

An. 2. 0.4002 g gab innerhalb 6 Stunden bei 160° im Tiegel einen Verlust von 0.035 g und bei gelindem Glühen einen Rest von 0.267 MoO<sub>3</sub>.

An. 3. 0.5008 g gab nach Kochen mit Kalihydrat 0.1006 AmCl, entsprechend 0.0489 Am<sub>2</sub>O.

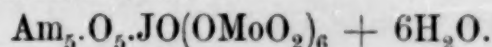
An. 4. 0.4624 g gab 0.046 Jod, Wasser 0.0364 g während kürzerer Zeit bis 170°, 0.0714 bei Glühhitze.

An. 5. 0.162 g gab 0.0154 Jod, H<sub>2</sub>O bei 180° 0.0136 und bei Glühhitze 0.0232, woraus 0.0167 Am<sub>2</sub>O.

Bei Rechnung nach der Formel: 5Am<sub>2</sub>O, J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 12MoO<sub>3</sub>, 12H<sub>2</sub>O ergibt sich:

	Ber.	An. 1	An. 2	An. 3	An. 4	An. 5
5Am <sub>2</sub> O — 260	— 10.12	— 10.51	—	9.76	(11.10)	— 10.34
12MoO <sub>3</sub> — 1728	— 67.25	—	66.72	—	—	—
J <sub>2</sub> — 253.7	— 9.87	— 10.29	—	—	9.94	— 9.50
O <sub>7</sub> — 112	— 4.36	— 4.54	—	—	4.39	— 4.19
12H <sub>2</sub> O — 216	— 8.40	— 8.96	8.74	—	(7.87)	— 8.39
	2569.7	100.00				

Also nach der Atomformel:



Die erstens angeführten Analysen gehören der unter b) erwähnten zweiten Krystallform, die letzteren den unter a) beschriebenen Krystallformen.

#### Calciumhexamolybdänperjodat.

Da wegen der großen Löslichkeit doppelte Zersetzung nicht zur Darstellung dienen konnte, und weil andererseits die gewöhnlich angewandte Methode nicht ganz befriedigende Resultate ergeben hatte, machte ich den Versuch, zuerst aus berechneten Mengen von Ba-Molybdat, Überjodsäure und Molybdänsäure die freie Doppelsäure und daraus durch Sättigen mit Ca-Karbonat das Salz zu bereiten. Das so erhaltene Salz war auch, wie ich beabsichtigt hatte,

#### a) Normales Calciumsalz.

Die Bildung dieses Salzes nach der genannten Methode ist insofern von besonderem Interesse, weil sich daraus ergibt, daß bei der erwähnten Reaktion wirklich die freie Doppelsäure entsteht.

Erst aus der sehr stark konzentrierten Lösung setzt sich das Salz in undeutlich ausgebildeten Krystallen ab.

In Bezug auf die Analyse verdient bemerkt zu werden, daß man hier ganz besondere Vorsicht beim Erhitzen anwenden muß, weil sonst sehr leicht aus dem bei der Zersetzung entstehenden

An. 2. 0.4002 g gab innerhalb 6 Stunden bei 160° im Tiegel einen Verlust von 0.035 g und bei gelindem Glühen einen Rest von 0.267 MoO<sub>3</sub>.

An. 3. 0.5008 g gab nach Kochen mit Kalihydrat 0.1006 AmCl, entsprechend 0.0489 Am<sub>2</sub>O.

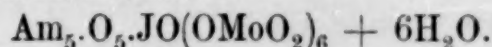
An. 4. 0.4624 g gab 0.046 Jod, Wasser 0.0364 g während kürzerer Zeit bis 170°, 0.0714 bei Glühhitze.

An. 5. 0.162 g gab 0.0154 Jod, H<sub>2</sub>O bei 180° 0.0136 und bei Glühhitze 0.0232, woraus 0.0167 Am<sub>2</sub>O.

Bei Rechnung nach der Formel: 5Am<sub>2</sub>O, J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 12MoO<sub>3</sub>, 12H<sub>2</sub>O ergibt sich:

	Ber.	An. 1	An. 2	An. 3	An. 4	An. 5
5Am <sub>2</sub> O — 260	— 10.12	— 10.51	—	9.76	(11.10)	— 10.34
12MoO <sub>3</sub> — 1728	— 67.25	—	66.72	—	—	—
J <sub>2</sub> — 253.7	— 9.87	— 10.29	—	—	9.94	— 9.50
O <sub>7</sub> — 112	— 4.36	— 4.54	—	—	4.39	— 4.19
12H <sub>2</sub> O — 216	— 8.40	— 8.96	8.74	—	(7.87)	— 8.39
	2569.7	100.00				

Also nach der Atomformel:



Die erstens angeführten Analysen gehören der unter b) erwähnten zweiten Krystallform, die letzteren den unter a) beschriebenen Krystallformen.

#### Calciumhexamolybdänperjodat.

Da wegen der großen Löslichkeit doppelte Zersetzung nicht zur Darstellung dienen konnte, und weil andererseits die gewöhnlich angewandte Methode nicht ganz befriedigende Resultate ergeben hatte, machte ich den Versuch, zuerst aus berechneten Mengen von Ba-Molybdat, Überjodsäure und Molybdänsäure die freie Doppelsäure und daraus durch Sättigen mit Ca-Karbonat das Salz zu bereiten. Das so erhaltene Salz war auch, wie ich beabsichtigt hatte,

#### a) Normales Calciumsalz.

Die Bildung dieses Salzes nach der genannten Methode ist insofern von besonderem Interesse, weil sich daraus ergibt, daß bei der erwähnten Reaktion wirklich die freie Doppelsäure entsteht.

Erst aus der sehr stark konzentrierten Lösung setzt sich das Salz in undeutlich ausgebildeten Krystallen ab.

In Bezug auf die Analyse verdient bemerkt zu werden, daß man hier ganz besondere Vorsicht beim Erhitzen anwenden muß, weil sonst sehr leicht aus dem bei der Zersetzung entstehenden

Ca-Molybdate Molybdänsäure verdampft, und zwar so, daß allem Anscheine nach sogar die ganz freie Säure weit besser der Hitze widersteht. Eine Beständigkeit wie bei den sauren K- und Na-Molybdaten kann man natürlich nicht erwarten. Was aber den Vergleich mit der freien Säure betrifft, so könnte, beiläufig gesagt, die größere Haltbarkeit derselben auf einem mehr oder minder komplizierten Baue ihres Moleküles beruhen. Wäre also das Calciumsalz  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OMoO}_2\text{O} \\ \text{OMoO}_2 \end{smallmatrix}$  und die Säure selbst z. B.  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{MoO}_2\text{O} \\ \text{MoO}_2 \end{smallmatrix}$ , so könnte jedenfalls jenes leichter in feuerfestes  $\text{CaO}_2\text{MoO}_2$  und flüchtiges  $\text{MoO}_3$  als diese in  $2\text{MoO}_3$  zerfallen. — Übrigens muß man zur Zersetzung des Molybdates am besten mit Soda schmelzen. Kochen mit Am-Karbonatlösung giebt keine guten Resultate.

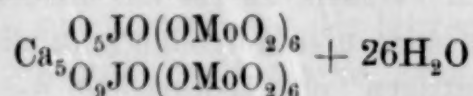
An. 1. Aus 0.3724 g wurde beim Erhitzen im Rohr 0.033 Jod und 0.0692 Wasser erhalten. Der Glührest 0.2528 (68.1%) war offenbar zu niedrig, weil sublimierte Molybdänsäure sich im Rohre vorfand, und also nicht zu verwenden. CaO 0.037 g.

An. 2. 0.3576 g gab bei sehr gelinder Hitze im Tiegel 0.250 g Rückstand und darin 0.0338 CaO.

Nach der Formel:  $5\text{CaO}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 26\text{H}_2\text{O}$ :

			Ber.		An. 1.	An. 2.
CaO	—	280	—	9.85	—	9.45
$12\text{MoO}_3$	—	1728	—	60.81	—	60.46
$\text{J}_2$	—	253.7	—	8.93	—	8.86
$\text{O}_7$	—	112	—	3.91	—	3.90
$26\text{H}_2\text{O}$	—	468	—	16.47	—	16.16
		<u>2811.7</u>		<u>100.00</u>		

Also nach atomistischer Schreibweise:



#### b) Unvollständig gesättigtes Calciumsalz.

Wurde zuerst erhalten mit Anwendung des Verfahrens, wie beim Lithiumsalze, nach der Relation:  $\text{H}_5\text{O}_5\text{JO} + 6\text{MoO}_3 + 2\frac{1}{2}\text{CaO}_2\text{CO}$ . Als ein Teil noch ungelöst war, gab die stark verdampfte Lösung glänzende dünne Krystallprismen, also viel besser ausgebildet, als im vorigen Falle, und relativ schwieriger löslich.

An. 1. 0.5925 g gab 0.058 Jod entsprechend 0.0836 Sauerstoff. Glührest unsicher wegen zu starker Hitze.

An. 2. 0.4616 g gab bei gelinderer Hitze 0.3368 zum Rückstand, woraus mit Soda 0.0376 CaO.

Ca-Molybdate Molybdänsäure verdampft, und zwar so, daß allem Anscheine nach sogar die ganz freie Säure weit besser der Hitze widersteht. Eine Beständigkeit wie bei den sauren K- und Na-Molybdaten kann man natürlich nicht erwarten. Was aber den Vergleich mit der freien Säure betrifft, so könnte, beiläufig gesagt, die größere Haltbarkeit derselben auf einem mehr oder minder komplizierten Baue ihres Moleküles beruhen. Wäre also das Calciumsalz  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OMoO}_2\text{O} \\ \text{OMoO}_2 \end{smallmatrix}$  und die Säure selbst z. B.  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{MoO}_2\text{O} \\ \text{MoO}_2 \end{smallmatrix}$ , so könnte jedenfalls jenes leichter in feuerfestes  $\text{CaO}_2\text{MoO}_2$  und flüchtiges  $\text{MoO}_3$  als diese in  $2\text{MoO}_3$  zerfallen. — Übrigens muß man zur Zersetzung des Molybdates am besten mit Soda schmelzen. Kochen mit Am-Karbonatlösung giebt keine guten Resultate.

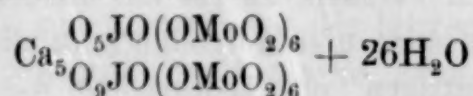
An. 1. Aus 0.3724 g wurde beim Erhitzen im Rohr 0.033 Jod und 0.0692 Wasser erhalten. Der Glührest 0.2528 (68.1%) war offenbar zu niedrig, weil sublimierte Molybdänsäure sich im Rohre vorfand, und also nicht zu verwenden. CaO 0.037 g.

An. 2. 0.3576 g gab bei sehr gelinder Hitze im Tiegel 0.250 g Rückstand und darin 0.0338 CaO.

Nach der Formel:  $5\text{CaO}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 26\text{H}_2\text{O}$ :

			Ber.		An. 1.	An. 2.
CaO	—	280	—	9.85	—	9.45
$12\text{MoO}_3$	—	1728	—	60.81	—	60.46
$\text{J}_2$	—	253.7	—	8.93	—	8.86
$\text{O}_7$	—	112	—	3.91	—	3.90
$26\text{H}_2\text{O}$	—	468	—	16.47	—	16.16
		<u>2811.7</u>		<u>100.00</u>		

Also nach atomistischer Schreibweise:



#### b) Unvollständig gesättigtes Calciumsalz.

Wurde zuerst erhalten mit Anwendung des Verfahrens, wie beim Lithiumsalze, nach der Relation:  $\text{H}_5\text{O}_5\text{JO} + 6\text{MoO}_3 + 2\frac{1}{2}\text{CaO}_2\text{CO}$ . Als ein Teil noch ungelöst war, gab die stark verdampfte Lösung glänzende dünne Krystallprismen, also viel besser ausgebildet, als im vorigen Falle, und relativ schwieriger löslich.

An. 1. 0.5925 g gab 0.058 Jod entsprechend 0.0836 Sauerstoff. Glührest unsicher wegen zu starker Hitze.

An. 2. 0.4616 g gab bei gelinderer Hitze 0.3368 zum Rückstand, woraus mit Soda 0.0376 CaO.

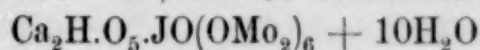
An. 3. 0.396 g gab nach Schmelzen mit Soda 0.328 CaO und mit Bleizucker 0.648 g Bleimolybdat.

Dieses paßt am besten zu der Formel:

$$4\text{CaO}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 21\text{H}_2\text{O}$$

		Ber.	An. 1	An. 2	An. 3
4CaO	— 224	— 8.31	— —	— 8.15	— 8.28
12MoO <sub>3</sub>	— 1728	— 64.11	— —	— —	— 64.40
J <sub>2</sub>	— 253.7	— 9.41	— 9.79	— —	— —
O <sub>7</sub>	— 112	— 4.15	— 4.32	— —	— —
21H <sub>2</sub> O	— 378	— 14.02	— 15.02	— —	— —
	<u>2695.7</u>	<u>100.00</u>			

Das Salz entspräche also, als  $\frac{1}{5}$  saures Salz, der Atomformel:



Strontiumnatriumhexamolybdänperjodat.

Aus den gemischten Lösungen vom Na-Salze und Strontiumchlorid setzen sich bald Krystallkrusten ab von aneinander gefügten kleinen Prismen.

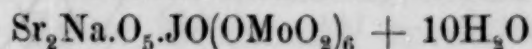
An. 0.8355 g gab 0.0713 Jod, 0.103 Wasser und 0.06273 Glührest, woraus 0.165 Sr-Karbonat und 0.0435 Na-Sulphat und mit Abrechnung von den Oxiden 0.4925 MoO<sub>3</sub>.

Es entspricht der Formel:

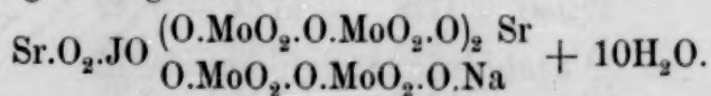
$$4\text{SrO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$$

		Ber.	Gef.
4SrO	— 414	— 14.13	— 13.86
Na <sub>2</sub> O	— 62	— 2.12	— 2.27
12MoO <sub>3</sub>	— 1728	— 58.98	— 58.95
J <sub>2</sub>	— 253.7	— 8.66	— 8.53
O <sub>7</sub>	— 112	— 3.82	— 3.77
20H <sub>2</sub> O	— 360	— 12.29	— 12.33
	<u>2929.7</u>	<u>100.00</u>	<u>99.71</u>

Das Salz ist also völlig normal zusammengesetzt, wenn auch das Strontium zu  $\frac{1}{5}$  durch Natrium, gleichwie im Calciumsalze bei ebenfalls demselben Wassergehalte Calcium durch Wasserstoff, vertreten ist, nach der einfachen Formel des Ganzen:



oder vollständiger ausgeführt:



Baryumnatriumhexamolybdänperjodat.

Wird aus nicht zu verdünnten Lösungen vom Natriumsalze und Chlorbaryum sogleich gefällt. Mikroskopische dünne Prismen. Sehr schwerlöslich.

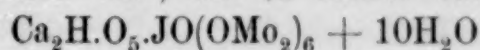
An. 3. 0.396 g gab nach Schmelzen mit Soda 0.328 CaO und mit Bleizucker 0.648 g Bleimolybdat.

Dieses paßt am besten zu der Formel:

$$4\text{CaO}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 21\text{H}_2\text{O}$$

		Ber.	An. 1	An. 2	An. 3
4CaO	— 224	— 8.31	— —	— 8.15	— 8.28
12MoO <sub>3</sub>	— 1728	— 64.11	— —	— —	— 64.40
J <sub>2</sub>	— 253.7	— 9.41	— 9.79	— —	— —
O <sub>7</sub>	— 112	— 4.15	— 4.32	— —	— —
21H <sub>2</sub> O	— 378	— 14.02	— 15.02	— —	— —
	<u>2695.7</u>	<u>100.00</u>			

Das Salz entspräche also, als  $\frac{1}{5}$  saures Salz, der Atomformel:



Strontiumnatriumhexamolybdänperjodat.

Aus den gemischten Lösungen vom Na-Salze und Strontiumchlorid setzen sich bald Krystallkrusten ab von aneinander gefügten kleinen Prismen.

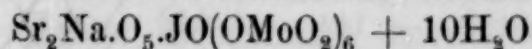
An. 0.8355 g gab 0.0713 Jod, 0.103 Wasser und 0.06273 Glührest, woraus 0.165 Sr-Karbonat und 0.0435 Na-Sulphat und mit Abrechnung von den Oxiden 0.4925 MoO<sub>3</sub>.

Es entspricht der Formel:

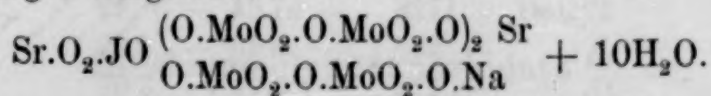
$$4\text{SrO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$$

		Ber.	Gef.
4SrO	— 414	— 14.13	— 13.86
Na <sub>2</sub> O	— 62	— 2.12	— 2.27
12MoO <sub>3</sub>	— 1728	— 58.98	— 58.95
J <sub>2</sub>	— 253.7	— 8.66	— 8.53
O <sub>7</sub>	— 112	— 3.82	— 3.77
20H <sub>2</sub> O	— 360	— 12.29	— 12.33
	<u>2929.7</u>	<u>100.00</u>	<u>99.71</u>

Das Salz ist also völlig normal zusammengesetzt, wenn auch das Strontium zu  $\frac{1}{5}$  durch Natrium, gleichwie im Calciumsalze bei ebenfalls demselben Wassergehalte Calcium durch Wasserstoff, vertreten ist, nach der einfachen Formel des Ganzen:



oder vollständiger ausgeführt:



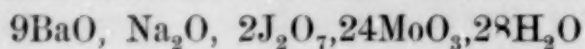
Baryumnatriumhexamolybdänperjodat.

Wird aus nicht zu verdünnten Lösungen vom Natriumsalze und Chlorbaryum sogleich gefällt. Mikroskopische dünne Prismen. Sehr schwerlöslich.

An. 1. 0.462 g gab 0.039 Jod, oder 0.0562  $J_2O_7$ , woraus, beim Totalverluste 0.0945,  $H_2O = 0.0383$ . Rest 0.3675.

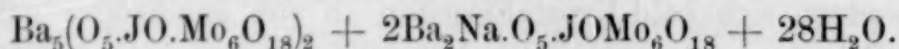
An. 2. 0.4886 g gab 0.0406 Jod, von  $CaCl_2$  gebundenes Wasser 0.041, Glührest 0.3886 und daraus 0.1605  $BaSO_4$  und 0.0174  $Na_2SO_4$  also mit Abrechnung der Basen 0.2755  $MoO_3$ .

Dieses entspricht am nächsten dem Verhältnisse:



	Ber.	An. 1	An. 2
$4\frac{1}{2}BaO$ — 688.5 — 22.46	79.85	—	21.58
$\frac{1}{2}Na_2O$ — 31.0 — 1.01		79.55	1.55
$12MoO_3$ — 1728.0 — 56.38		—	56.40
$J_2$ — 253.7 — 8.28	—	8.44	8.31
$O_7$ — 112 — 3.65	—	3.72	3.66
$14H_2O$ — 252 — 8.22	—	8.29	8.39
	3065.2	100.00	99.89

Atomistisch liefse es sich also schreiben:



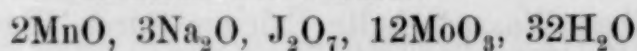
Das Salz wäre also in zwei Glieder aufzulösen, das völlig gesättigte und das in dem Strontium-Stadium befindliche. Bemerkenswert ist jedenfalls die gerade Teilung nach zwei Hälften, ganz wie im Kaliumsalze, wenn es in nächster Übereinstimmung mit der Analyse aufgefaßt wird, mit dem einzigen Unterschiede, daß der Platz, welchen in jenem der Wasserstoff einnimmt, in diesem von Natrium eingenommen wird.

#### Mangannatriumhexamolybdänperjodat.

Aus dem Natriumsalze mit Manganchlorür in konz. Lösung erhalten, setzt sich bald in rhomboëderähnlichen, fast farblosen kleinen Krystallen ab.

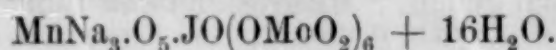
An. 0.481 g gab 0.0926 Wasser, 0.040 Jod und 0.3295 Glührest, woraus 0.022  $Mn_3O_4$  und 0.0745  $Na_2SO_4$ .

Entspricht am nächsten der Formel:

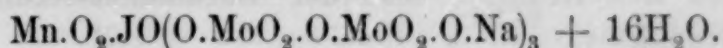


	Ber.	Gef.
$2MnO$ — 142 — 4.74	—	4.25
$3Na_2O$ — 186 — 6.21	—	6.78
$12MoO_3$ — 1728 — 57.64	—	57.49
$J_2$ — 253.7 — 8.46	—	8.32
$O_7$ — 112 — 3.74	—	3.67
$32H_2O$ — 576 — 19.21	—	19.25
	2997.7	100.00
		99.76

Der atomistische Ausdruck wäre:



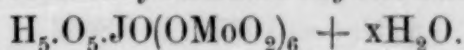
Die Reaktion ist also hier beim Verdrängen der zwei an Überjodsäure gebundenen Natriumatome stehen geblieben. Gleichwie beim Strontiumsalze, wo nur ein Atom Na zurückgehalten ist, kann also der möglichst einfache Bau des Ganzen in einem Moleküle ausgedrückt werden nach der Formel:



Zur nähern Charakterisierung der Hexasäure möchten die beschriebenen Verbindungen einigermaßen hinreichen.

Von dargestellten, aber nicht vollständiger untersuchten Salzen nenne ich nur das sehr leicht lösliche, in blafs bläulichen Tafeln krystallisierende Kupfersalz, wie das Calciumsalz mittelst der freien Doppelsäure und dem Karbonate bereitet, und die sehr schwerlöslichen, bis unlöslichen, durch Fällung erhaltenen Silber- und Bleisalze.

Zuletzt bleiben endlich einige Worte übrig in Bezug auf die freie Hexamolybdänüberjodsäure.



Wie schon im vorigen erwähnt, habe ich den Versuch gemacht, mittelst Ba-Molybdat, Schwefelsäure und Überjodsäure nach der Relation:  $\text{H}_5.\text{O}_5.\text{JO} + 3\text{Ba}(\text{OMoO}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ , also mit der Molybdänsäure in statu nascendi, die freie Säure darzustellen.

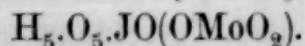
Die so erhaltene Lösung wird bei starker Verdampfung sirupsdick und trocknet zuletzt zu einer durchscheinenden festen Masse ein, ohne jede Spur von krystallinischer Struktur. Unter solchen Umständen konnte die Analyse zu nichts dienen.

Doch könnte es allerdings heissen, dafs wenigstens eine indirekte Analyse der Säure vorliegt, weil, wie ebenfalls schon erwähnt worden ist, das mittelst der Lösung dargestellte Ca-Salz, wenn auch so leicht löslich, dafs es nur durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit werden konnte, das vollkommen richtige Verhältnis zwischen Molybdän- und Überjodsäure angezeigt hat.

An der Existenz der Doppelsäure in freiem Zustande kann demnach wohl kaum gezweifelt werden.

### **B) Monomolybdänperjodate**

von der Monomolybdänjodsäure:



Unter den für das Natriumsalz bezeichnenden Reaktionen mußte allerdings diejenige mit Ammoniak vor anderen bemerkenswert

scheinen. Sie hat auch zur Kenntniss einer neuen Klasse von Molybdänperjodaten geführt, die auch ihrerseits kein geringes Interesse darbieten, wenn ich auch für jetzt nicht Anlaß gefunden habe, weiter darauf einzugehen, als zur möglichst genauen Feststellung des Verlaufes der Reaktion und der Zusammensetzung des entstehenden Produktes.

#### Ammoniummonomolybdänperjodat.

Wenn die konz. Lösung des Natriumhexasalzes tropfenweise mit Ammoniak versetzt wird, so entsteht eine krystallinische Fällung. Ein unnötiger Überschuss muß natürlich vermieden werden.

Nach dem Wiederauflösen in der Wärme kann das in kaltem Wasser schwerlösliche Salz in viel größeren, öfters federförmig aggregierten Krystallen erhalten werden. Über die Form wird von WEIBULL mitgeteilt:

„Asymmetrisch. Dünne vierseitige Tafeln mit denselben Flächen wie das Kaliumsalz (der Hexasäure. Doch fehlt hier  $r$   $[101]$ .

$$a : b : c = 0.6953 : 1 : 0.8662$$

$$A = 97^{\circ} 57' \quad \alpha = 97^{\circ} 7'$$

$$B = 73^{\circ} 42' \quad \beta = 75^{\circ} 30'$$

$$C = 101^{\circ} 41' \quad \gamma = 80^{\circ} 36'$$

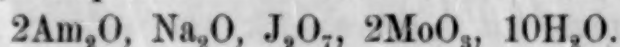
	Winkel	Gef.	Ber.
$a : p = (100) : (110)$	$52^{\circ} 35' *$	—	—
$a : b = (100) : (010)$	$101^{\circ} 41' *$	—	—
$b : q = (010) : (011)$	$55^{\circ} 33' *$	—	—
$q : c = (011) : (001)$	$44^{\circ} 16'$	$44^{\circ} 24'$	—
$b : o = (010) : (\bar{1}11)$	$52^{\circ} 32' *$	—	—
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	$59^{\circ} 34' *$	—	—
$o : q = (\bar{1}11) : (011)$	$35^{\circ} 24'$	$35^{\circ} 39'$	—
$p : q = (110) : (011)$	$58^{\circ} 14'$	$58^{\circ} 4'$	—

„Zeigt in gewissen Zonen durchgehende Ähnlichkeiten mit den K- und Na-Salzen der Hexasäure, wenn es auch nicht mit ihnen isomorph ist.“

Diese Ähnlichkeit ist bemerkenswert als ein Beweis ihrerseits für den geringen Einfluß von der Menge der Molybdänsäure bei sonst entsprechendem Baue.

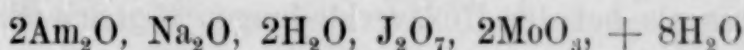
An. 1. Aus 0.3 g wurde erhalten 0.0766 Jod, der ganze Verlust 0.1948, also  $H_2O + Am_2O = 0.0844$ . Aus dem Glühröste 0.1052  $Na_2SO_4$  0.0472 mit 0.0206  $Na_2O$ , also 0.0846  $MoO_3$ .

An. 2. 0.339 g gab nach Zersetzung mit Natron bei Titrierung 0.03458  $Am_2O$ , entspricht am nächsten dem Verhältnisse:

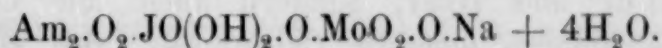


		Ber.	An. 1	An. 2
Na <sup>2</sup> O	— 62 —	6.20 —	6.86 —	—
2MoO <sup>3</sup>	— 282 —	28.81 —	28.20 —	—
J <sup>3</sup>	— 253.7 —	25.38 —	25.53 —	—
O <sup>7</sup>	— 112 —	11.20 —	11.27 —	—
2Am <sup>3</sup> O	— 104 —	10.40 —	28.13	— 10.19
10H <sup>2</sup> O	— 180 —	18.01 —		—
	<u>999.7</u>	<u>100.00</u>		

Nach der meistens befolgten Auffassung der Überjodsäure würde laut obiger Oxydformel eine Verbindung der sogenannten Mesosäure 3H<sub>2</sub>O, J<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oder H<sub>6</sub>J<sub>2</sub>O<sub>10</sub> vorliegen. Wie beim einfachen Na-Perjodate bedenken wir uns nicht, ein in gewöhnlicher Weise hydrosaurer Salz anzunehmen, nach der Formel:



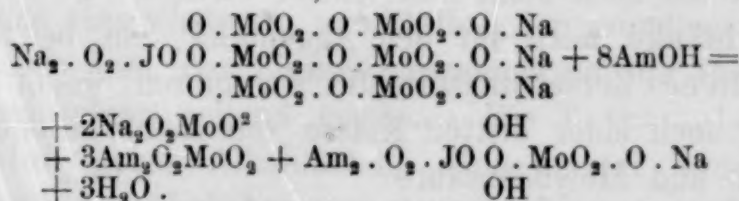
oder atomistisch:



Die bestimmte Verteilung der basischen Radikale wird somit natürlich erklärt.

Die zwei, an der zweibasisch wirkenden Überjodsäure gebundenen Natriumatome sind durch Ammonium verdrängt worden, das einzig rückständige bleibt fortwährend, wie vorher, an Molybdänsäure gebunden (vergl. z. B. die Sr- und Mn-Salze der Hexasäure).

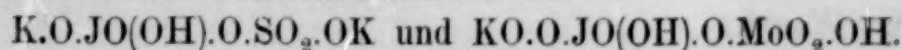
Die Bildungsreaktion läßt sich in folgender einfachen Weise auffassen:



Von den drei additiven Molybdänketten sind also die zwei vollständig losgerissen, während die dritte nur zur Hälfte zurückbleibt.

Es ergibt sich auch hieraus, wie groß die Ammoniakmenge beim Ausführen der Reaktion eigentlich sein soll. Wohl schützt die Schwerlöslichkeit wesentlich gegen Zerstörung. Ein Überschuss von Ammoniak muß doch immer zuletzt eine vollständige Zersetzung in einfache Perjodate und Molybdate herbeiführen.

Wir finden übrigens, daß die hier fragliche Doppelsäure ganz derselben Art ist, wie die bei der Jodsäure einzig bekannte, indem in beide nur 1Mol.MoO<sub>3</sub> hineingeht. Wir vergleichen mit dem oben angeführten rationellen Ausdrucke z. B.:



Der chemische Bau ist ganz einerlei mit dem einzigen Unterschiede, daß das Jod im Radikale JO einerseits mit sieben, andererseits nur mit fünf Angriffspunkten thätig ist.

Daß die Molybdändoppelsäure mit Überjodsäure auch auf der Molybdänseite ein Alkali-Metall bindet, mit Jodsäure dagegen nicht, wird aus den schwächeren negativen Eigenschaften der Jodsäure natürlich erklärt. Es muß auch darauf beruhen, daß nur die Jodsäure, nicht aber die Überjodsäure, sich auch mit Schwefelsäure kombinieren läßt. Die Schwefelsäure wäre zu kräftig negativ, um für eine Kombination mit der starken Überjodsäure recht passend zu sein.

In Bezug auf die Umsetzungsreaktionen beim Vermischen mit Lösungen von anderen Metallen mag nur bemerkt werden, daß hier viel öfter als bei den Hexaverbindungen sogleich schwerlösliche bis unlösliche Fällungen erhalten werden, wie z. B. nicht nur mit Baryum, Silber und Blei, sondern auch mit Calcium und Kupfer. Das amorph gefällte Calciumsalz wird allmählich krystallinisch.

Von größerem Interesse wären jedenfalls die aus Lösung krystallisierbaren Alkalisalze, für deren Darstellung sich von selbst zwei Methoden darbieten, wie diejenige des beschriebenen AmNa-Salzes, aus einem Hexasalze durch Wegnahme von  $5\text{MoO}_3$ , oder direkt aus den Bestandteilen wie bei den Alkalisalzen der Hexasäure.

Ich habe allerdings Versuche in diesen beiden Richtungen ausgeführt, aber sie noch nicht hinreichend variiert.

Ich beschränke mich für den Augenblick, ein bei diesen Versuchen erhaltenes Zersetzungsprodukt anzuführen, womit ein Beispiel vorliegt von noch einer dritten Klasse von Kombinationen zwischen Überjodsäure und Molybdänsäure:

#### C) Tetramolybdänperjodate

von Tetramolybdänüberjodsäure  $\text{H}_5 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}(\text{OMoO}_2)_4$ .

##### Ammoniumtetramolybdänperjodat.

Wenn mit dem Ammoniumsalze der Hexamolybdänsäure ganz so verfahren wird, wie in dem oben beschriebenen Falle mit dem Natriumsalze, also bei Zufügung von Ammoniak zu der konz. Lösung, so scheidet sich bald in ähnlicher Weise eine krystallinische Fällung ab.

Das Salz bildet zunächst ganz kleine, nach Wiederauflösung und Krystallisieren größere prismatische Krystalle. Recht schwerlöslich in kaltem Wasser.

Der chemische Bau ist ganz einerlei mit dem einzigen Unterschiede, daß das Jod im Radikale JO einerseits mit sieben, andererseits nur mit fünf Angriffspunkten thätig ist.

Daß die Molybdändoppelsäure mit Überjodsäure auch auf der Molybdänseite ein Alkali-Metall bindet, mit Jodsäure dagegen nicht, wird aus den schwächeren negativen Eigenschaften der Jodsäure natürlich erklärt. Es muß auch darauf beruhen, daß nur die Jodsäure, nicht aber die Überjodsäure, sich auch mit Schwefelsäure kombinieren läßt. Die Schwefelsäure wäre zu kräftig negativ, um für eine Kombination mit der starken Überjodsäure recht passend zu sein.

In Bezug auf die Umsetzungsreaktionen beim Vermischen mit Lösungen von anderen Metallen mag nur bemerkt werden, daß hier viel öfter als bei den Hexaverbindungen sogleich schwerlösliche bis unlösliche Fällungen erhalten werden, wie z. B. nicht nur mit Baryum, Silber und Blei, sondern auch mit Calcium und Kupfer. Das amorph gefällte Calciumsalz wird allmählich krystallinisch.

Von größerem Interesse wären jedenfalls die aus Lösung krystallisierbaren Alkalisalze, für deren Darstellung sich von selbst zwei Methoden darbieten, wie diejenige des beschriebenen AmNa-Salzes, aus einem Hexasalze durch Wegnahme von  $5\text{MoO}_3$ , oder direkt aus den Bestandteilen wie bei den Alkalisalzen der Hexasäure.

Ich habe allerdings Versuche in diesen beiden Richtungen ausgeführt, aber sie noch nicht hinreichend variiert.

Ich beschränke mich für den Augenblick, ein bei diesen Versuchen erhaltenes Zersetzungsprodukt anzuführen, womit ein Beispiel vorliegt von noch einer dritten Klasse von Kombinationen zwischen Überjodsäure und Molybdänsäure:

#### C) Tetramolybdänperjodate

von Tetramolybdänüberjodsäure  $\text{H}_5 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}(\text{OMoO}_2)_4$ .

##### Ammoniumtetramolybdänperjodat.

Wenn mit dem Ammoniumsalze der Hexamolybdänsäure ganz so verfahren wird, wie in dem oben beschriebenen Falle mit dem Natriumsalze, also bei Zufügung von Ammoniak zu der konz. Lösung, so scheidet sich bald in ähnlicher Weise eine krystallinische Fällung ab.

Das Salz bildet zunächst ganz kleine, nach Wiederauflösung und Krystallisieren größere prismatische Krystalle. Recht schwerlöslich in kaltem Wasser.

An. 1. Aus 0.2972 g erhalten 0.0418 Jod, Glührest ( $\text{MoO}_3$ ) 0.185, Verlust 0.1122.

An. 2. Aus 0.2102 g bei gelindem Glühen im Tiegel 0.0792 Verlust und mit dem Reste 0.131  $\text{MoO}_3$ .

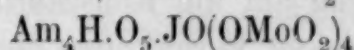
An. 3. 0.4268 g gab mit NaOH 0.0496 AmCl, entsprechend 0.04665  $\text{Am}_2\text{O}$ .

Pafst am besten zur Formel:

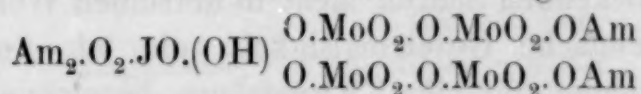
$$4\text{Am}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 8\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}.$$

	Ber.	An. 1	An. 2	An. 3
$8\text{MoO}_3$ — 1152.0 —	62.21 —	62.24 —	62.32 —	—
$\text{J}_2$ — 253.7 —	13.70 —	14.06 —	—	—
$\text{O}_7$ — 112.0 —	6.05 —	6.21 —	37.68 —	—
$4\text{Am}_2\text{O}$ — 208.0 —	11.23 —	—	—	10.93
$7\text{H}_2\text{O}$ — 126.0 —	6.81 —	17.49 —	—	—
	1851.7	100.00		

Also nach denselben leitenden Grundsätzen, wie die früher in ähnlichen Fällen angewandten, mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  als basisch genommen:



oder mit aller Wahrscheinlichkeit rationell ausgedrückt:



Die Reaktion ist also hier viel weniger durchgreifend gewesen, als im vorigen Falle, in dem von den drei Molybdänketten nur die eine weggerissen worden ist.

Weil also von den drei, vorher an Molybdän gebundenen Hydroxylen das eine wiederum unmittelbar der grundlegenden Säure selbst gehört, so kann der Einfluß derselben auf die Basizität sich wiederum unmittelbar geltend machen. Die Tetramolybdänüberjodsäure wird gegen Alkalimetalle eine normal vierbasische Säure, gleichwie aus ähnlichen Gründen die Monomolybdänüberjodsäure eine normal dreibasische Säure, zum Unterschiede von der für beide als Ausgangspunkt dienenden normal fünfbasischen Hexasäure.

Man könnte sich nun allerdings denken, daß als weitere Zersetzungsprodukte der Hexasäure sich möglicherweise auch die je nach dem Baue in verschiedener Weise basischen Di-, Tri- und Pentasäuren erhalten lassen können.

Ich muß doch für den Augenblick diese und ähnliche Fragen unerörtert bleiben lassen.

An. 1. Aus 0.2972 g erhalten 0.0418 Jod, Glührest ( $\text{MoO}_3$ ) 0.185, Verlust 0.1122.

An. 2. Aus 0.2102 g bei gelindem Glühen im Tiegel 0.0792 Verlust und mit dem Reste 0.131  $\text{MoO}_3$ .

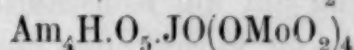
An. 3. 0.4268 g gab mit NaOH 0.0496 AmCl, entsprechend 0.04665  $\text{Am}_2\text{O}$ .

Pafst am besten zur Formel:

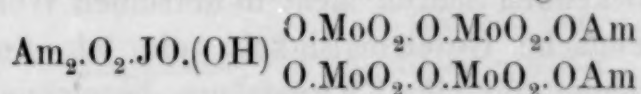
$$4\text{Am}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 8\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}.$$

	Ber.	An. 1	An. 2	An. 3
$8\text{MoO}_3$ — 1152.0 —	62.21 —	62.24 —	62.32 —	—
$\text{J}_2$ — 253.7 —	13.70 —	14.06 —	—	—
$\text{O}_7$ — 112.0 —	6.05 —	6.21 —	37.68 —	—
$4\text{Am}_2\text{O}$ — 208.0 —	11.23 —	—	—	10.93
$7\text{H}_2\text{O}$ — 126.0 —	6.81 —	17.49 —	—	—
	1851.7	100.00		

Also nach denselben leitenden Grundsätzen, wie die früher in ähnlichen Fällen angewandten, mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  als basisch genommen:



oder mit aller Wahrscheinlichkeit rationell ausgedrückt:



Die Reaktion ist also hier viel weniger durchgreifend gewesen, als im vorigen Falle, in dem von den drei Molybdänketten nur die eine weggerissen worden ist.

Weil also von den drei, vorher an Molybdän gebundenen Hydroxylen das eine wiederum unmittelbar der grundlegenden Säure selbst gehört, so kann der Einfluß derselben auf die Basizität sich wiederum unmittelbar geltend machen. Die Tetramolybdänüberjodsäure wird gegen Alkalimetalle eine normal vierbasische Säure, gleichwie aus ähnlichen Gründen die Monomolybdänüberjodsäure eine normal dreibasische Säure, zum Unterschiede von der für beide als Ausgangspunkt dienenden normal fünfbasischen Hexasäure.

Man könnte sich nun allerdings denken, daß als weitere Zersetzungsprodukte der Hexasäure sich möglicherweise auch die je nach dem Baue in verschiedener Weise basischen Di-, Tri- und Pentasäuren erhalten lassen können.

Ich muß doch für den Augenblick diese und ähnliche Fragen unerörtert bleiben lassen.

Obgleich wohl einsehend, daß zur vollständigen Kenntniss der fraglichen Kombinationen zwischen Überjodsäure und Molybdänsäure noch vieles übrig bleibt, habe ich doch geglaubt, mit Rücksicht auf die besonderen Aufgaben, die ich mir von Anfang an vorgelegt hatte, die Untersuchung wenigstens insofern zu einem gewissen Abschluß gebracht zu haben, daß es hinreichenden Anlaß gegeben hat, über meine bis jetzt gewonnenen Erfahrungen Mitteilung zu machen.

So kann man wohl kaum leugnen, daß die beschriebenen Doppelsäuren der Überjodsäure sich ganz augenfällig als Doppelsäuren des siebenatomigen Jodes zu erkennen geben.

Wenn aber dieses als unbestrittene Thatsache genommen wird, so möchten sie auch andererseits als besonders augenfällige und einfache Beispiele gelten können für die Doppelsäuren im allgemeinen, über deren atomistischen Bau kein Zweifel obwaltet, während zu gleicher Zeit der hohe Atomwert der als Grundlage dienenden Säure in Bezug auf die Konstitution und die darauf beruhende chemische Thätigkeitsverhältnisse hervorruft, die bei anderen sonst ähnlich wirkenden Säuren nicht in derselben Weise vorkommen können. Die einfache Gesetzmäßigkeit, die ich Anlaß gefunden hatte, als überhaupt für die Überjodsäure bezeichnend anzusehen, hat sich allerdings durch das Studium ihrer Doppelsäuren nur weiter bestätigt.

Ohne Rücksicht auf das Verhalten zur Wolframsäure, welches ich hier ganz unberührt gelassen habe, hoffe ich, durch fortgesetzte Untersuchung das wesentlich noch Fehlende in Bezug auf die Kombinationen mit Molybdänsäure einigermaßen ergänzen zu können.

---

#### Nachschrift.

Nach dem Abfassen des im vorigen mitgeteilten Aufsatzes habe ich zur Ergänzung desselben in gewissen Teilen einige Versuche teils nach veränderten Methoden wiederholt, teils von neuem ausgeführt, deren Ergebnisse, wenn sie auch meistens nur negativer Natur sind, ebenfalls hier angeführt werden mögen.

In Bezug auf die Monomolybdänüberjodsäure habe ich also die entscheidenden Beweise liefern können, daß Verbindungen derselben sich auch direkt aus ihren Bestandteilen darstellen lassen.

Wenn man also Na-Perjodat mit Molybdänsäure und Na-Karbonat nach der Relation  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5 \cdot \text{JO} + \text{MoO}_3 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}_2\text{CO}$  in gewöhnlicher Weise behandelt, so wird bei gehöriger Vorsicht, wenn

Obgleich wohl einsehend, daß zur vollständigen Kenntniss der fraglichen Kombinationen zwischen Überjodsäure und Molybdänsäure noch vieles übrig bleibt, habe ich doch geglaubt, mit Rücksicht auf die besonderen Aufgaben, die ich mir von Anfang an vorgelegt hatte, die Untersuchung wenigstens insofern zu einem gewissen Abschluß gebracht zu haben, daß es hinreichenden Anlaß gegeben hat, über meine bis jetzt gewonnenen Erfahrungen Mitteilung zu machen.

So kann man wohl kaum leugnen, daß die beschriebenen Doppelsäuren der Überjodsäure sich ganz augenfällig als Doppelsäuren des siebenatomigen Jodes zu erkennen geben.

Wenn aber dieses als unbestrittene Thatsache genommen wird, so möchten sie auch andererseits als besonders augenfällige und einfache Beispiele gelten können für die Doppelsäuren im allgemeinen, über deren atomistischen Bau kein Zweifel obwaltet, während zu gleicher Zeit der hohe Atomwert der als Grundlage dienenden Säure in Bezug auf die Konstitution und die darauf beruhende chemische Thätigkeitsverhältnisse hervorruft, die bei anderen sonst ähnlich wirkenden Säuren nicht in derselben Weise vorkommen können. Die einfache Gesetzmäßigkeit, die ich Anlaß gefunden hatte, als überhaupt für die Überjodsäure bezeichnend anzusehen, hat sich allerdings durch das Studium ihrer Doppelsäuren nur weiter bestätigt.

Ohne Rücksicht auf das Verhalten zur Wolframsäure, welches ich hier ganz unberührt gelassen habe, hoffe ich, durch fortgesetzte Untersuchung das wesentlich noch Fehlende in Bezug auf die Kombinationen mit Molybdänsäure einigermaßen ergänzen zu können.

---

#### Nachschrift.

Nach dem Abfassen des im vorigen mitgeteilten Aufsatzes habe ich zur Ergänzung desselben in gewissen Teilen einige Versuche teils nach veränderten Methoden wiederholt, teils von neuem ausgeführt, deren Ergebnisse, wenn sie auch meistens nur negativer Natur sind, ebenfalls hier angeführt werden mögen.

In Bezug auf die Monomolybdänüberjodsäure habe ich also die entscheidenden Beweise liefern können, daß Verbindungen derselben sich auch direkt aus ihren Bestandteilen darstellen lassen.

Wenn man also Na-Perjodat mit Molybdänsäure und Na-Karbonat nach der Relation  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5 \cdot \text{JO} + \text{MoO}_3 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}_2\text{CO}$  in gewöhnlicher Weise behandelt, so wird bei gehöriger Vorsicht, wenn

auch schwieriger als mit  $6\text{MoO}_3$ , Lösung erhalten. Weil aber das aus der Lösung sich ausscheidende Natriumsalz nicht mit genügender Deutlichkeit krystallisierte, zog ich es vor, um Zeit zu gewinnen, durch Zusatz von Am-Nitrat das schwerer lösliche und beim Umkrystallisieren wohl krystallisierende Ammoniumsalz darzustellen und durch Analyse zu prüfen.

Bei der Analyse des mit Am-Nitrat abgeschiedenen Salzes wurde erhalten:

Aus 0.2144 g beim Erhitzen im Tiegel Glührest 0.0752 und Verlust 0.1392, entspr. 35.08 und 64.92 %.

Diese Zahlen stimmen so genau mit der Zusammensetzung des im vorigen erwähnten Natrium-Ammoniaksalzes der Monomolybdänsäure, daß ich es nicht der Mühe wert fand, wie sonst meine Absicht gewesen war, eine vollständige Analyse auszuführen.

Daß übrigens im Glühreste ein Natriumsalz und nicht freie Molybdänsäure vorlag, war aus seiner leichten Schmelzbarkeit ohne Spur von Verdampfung zu ersehen.

	Ber.	Gef.
$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3$	— 35.01 —	35.08
$\text{J}_2\text{O}_7, 2\text{Am}_2\text{O}, 10\text{H}_2\text{O}$	— 64.99 —	64.92

Das zuerst durch Zersetzung der Hexasäure erhaltene Monosalz läßt sich also ohne diesen Umweg direkt erhalten.

Besonders bemerkenswert ist es ferner, daß ich auch beim Versuche ein Di-Molybdänperjodat darzustellen, indem ich bei ähnlichem Verfahren in das schwerlösliche Ammoniumsalz überführen wollte, wiederum dasselbe gemischte Monosalz erhielt.

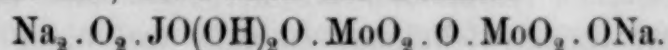
Die nach der Relation  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5 \cdot \text{JO} + 2\text{MoO}_3 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $4\text{MoO}_3$  auf  $1\text{J}_2\text{O}_7$ ) erhaltene Lösung gab mit Am-Nitrat ein beim Umkrystallisieren wohl krystallisierendes Salz, bei dessen Analyse erhalten wurde:

Aus 0.315 g Salz 0.0799 Jod, 0.1098 Glührest und 0.2052 Verlust.

Nach der Formel:  $\text{Am}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{JO}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber.	Gef.
$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3$	— 35.01 —	34.86
$\text{J}_2\text{O}_7$	— 36.58 —	36.55
$2\text{Am}_2\text{O}, 10\text{H}_2\text{O}$	— 28.41 —	28.59

Es hindert allerdings nichts, daß in der Lösung wirklich ein Di-Salz existiert hat, etwa nach der Formel:



auch schwieriger als mit  $6\text{MoO}_3$ , Lösung erhalten. Weil aber das aus der Lösung sich ausscheidende Natriumsalz nicht mit genügender Deutlichkeit krystallisierte, zog ich es vor, um Zeit zu gewinnen, durch Zusatz von Am-Nitrat das schwerer lösliche und beim Umkrystallisieren wohl krystallisierende Ammoniumsalz darzustellen und durch Analyse zu prüfen.

Bei der Analyse des mit Am-Nitrat abgeschiedenen Salzes wurde erhalten:

Aus 0.2144 g beim Erhitzen im Tiegel Glührest 0.0752 und Verlust 0.1392, entspr. 35.08 und 64.92 %.

Diese Zahlen stimmen so genau mit der Zusammensetzung des im vorigen erwähnten Natrium-Ammoniumsalzes der Monomolybdänsäure, daß ich es nicht der Mühe wert fand, wie sonst meine Absicht gewesen war, eine vollständige Analyse auszuführen.

Daß übrigens im Glühreste ein Natriumsalz und nicht freie Molybdänsäure vorlag, war aus seiner leichten Schmelzbarkeit ohne Spur von Verdampfung zu ersehen.

	Ber.	Gef.
$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3$	— 35.01 —	35.08
$\text{J}_2\text{O}_7, 2\text{Am}_2\text{O}, 10\text{H}_2\text{O}$	— 64.99 —	64.92

Das zuerst durch Zersetzung der Hexasäure erhaltene Monosalz läßt sich also ohne diesen Umweg direkt erhalten.

Besonders bemerkenswert ist es ferner, daß ich auch beim Versuche ein Di-Molybdänperjodat darzustellen, indem ich bei ähnlichem Verfahren in das schwerlösliche Ammoniumsalz überführen wollte, wiederum dasselbe gemischte Monosalz erhielt.

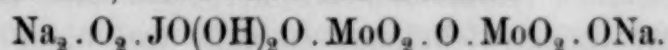
Die nach der Relation  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5 \cdot \text{JO} + 2\text{MoO}_3 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $4\text{MoO}_3$  auf  $1\text{J}_2\text{O}_7$ ) erhaltene Lösung gab mit Am-Nitrat ein beim Umkrystallisieren wohl krystallisierendes Salz, bei dessen Analyse erhalten wurde:

Aus 0.315 g Salz 0.0799 Jod, 0.1098 Glührest und 0.2052 Verlust.

Nach der Formel:  $\text{Am}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{JO}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber.	Gef.
$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3$	— 35.01 —	34.86
$\text{J}_2\text{O}_7$	— 36.58 —	36.55
$2\text{Am}_2\text{O}, 10\text{H}_2\text{O}$	— 28.41 —	28.59

Es hindert allerdings nichts, daß in der Lösung wirklich ein Di-Salz existiert hat, etwa nach der Formel:



Aus irgend einem Grunde wird aber das eine  $\text{MoO}_3$  leicht abgespalten. Überhaupt scheint das Monosalz von diesen niederen Verbindungsstufen das einzig recht normale zu sein.

Bemerkenswert ist übrigens, daß, ganz wie beim Zersetzen des Natriumhexasalzes durch Ammoniak, so auch hier bei doppeltem Umtausch des Natriummonosalzes mit Ammoniumnitrat dasselbe gemischte Salz entsteht.

Es zeigt sich also in beiden Fällen, daß die an der starken Überjodsäure gebundenen Natriumatome leichter des Umtausches mit Ammonium fähig sind, als das an der Molybdänsäure gebundene.

Wenn man dagegen, um beiläufig auch dies zu erwähnen, das Natriumhexamolybdat der Einwirkung des Ammoniumnitrates aussetzt, so wird der Umtausch vollständig. Das vorher beschriebene Ammoniumhexasalz läßt sich also auch in dieser Weise darstellen:

Analyse: 0.2545 g Salz gab 0.0256 Jod,  $\text{H}_2\text{O}$  2 St. bis  $200^\circ$  0.0242, Glührest 0.1719.

Nach der Formel:  $\text{Am}_5 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}(\text{OMoO}_2)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber.	Gef.
$\text{MoO}_3$	— 67.25 —	67.55
$\text{J}_2\text{O}_7$	— 14.23 —	14.50
$\text{H}_2\text{O}$	— 8.40 —	8.72

Einige Versuche, in ähnlicher Weise (mit  $6\text{MoO}_3$  auf  $1\text{J}_2\text{O}_7$ ) eine Tri-Säure  $\text{H}_5 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}(\text{OMoO}_2)_3$  darzustellen, haben bis jetzt, wegen der hier ganz besonderen Schwierigkeit, die Entstehung der unlöslichen Zersetzungsprodukte zu vermeiden, keine entscheidenden Resultate geliefert. Jedenfalls ist also die Existenz einer Trisäure noch zweifelhaft.

Ebensowenig ist es mir gelungen, ein Salz der Tetrasäure  $\text{H}_5 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}(\text{OMoO}_2)_4$  direkt (mit  $8\text{MoO}_3$  auf  $1\text{J}_2\text{O}_7$ ) zu bereiten. Die Verhältnisse gestalten sich hier überhaupt sehr eigentümlich. Aus der Lösung werden allerdings Krystalle erhalten, die sich aber beim Erhitzen nicht als die im vorigen erwähnten Molybdänperjodate, sondern eher als Mischungen von solchen mit einfachen Perjodaten verhalten. Die Zersetzung der Überjodsäure geht in zwei scharf markierten Stadien von statten, zuerst unter plötzlicher Entwicklung von Jodgas, dann bei bedeutend stärkerer Erhitzung unter viel weniger heftig vor sich gehender Abgabe von Jod. Durch Umtausch mit Am-Nitrat erhaltenes Ammoniumsalz zersetzte sich zunächst unter explosionsartiger Gasentwicklung, so daß von einer Analyse nach

Aus irgend einem Grunde wird aber das eine  $\text{MoO}_3$  leicht abgespalten. Überhaupt scheint das Monosalz von diesen niederen Verbindungsstufen das einzig recht normale zu sein.

Bemerkenswert ist übrigens, daß, ganz wie beim Zersetzen des Natriumhexasalzes durch Ammoniak, so auch hier bei doppeltem Umtausch des Natriummonosalzes mit Ammoniumnitrat dasselbe gemischte Salz entsteht.

Es zeigt sich also in beiden Fällen, daß die an der starken Überjodsäure gebundenen Natriumatome leichter des Umtausches mit Ammonium fähig sind, als das an der Molybdänsäure gebundene.

Wenn man dagegen, um beiläufig auch dies zu erwähnen, das Natriumhexamolybdat der Einwirkung des Ammoniumnitrates aussetzt, so wird der Umtausch vollständig. Das vorher beschriebene Ammoniumhexasalz läßt sich also auch in dieser Weise darstellen:

Analyse: 0.2545 g Salz gab 0.0256 Jod,  $\text{H}_2\text{O}$  2 St. bis  $200^\circ$  0.0242, Glührest 0.1719.

Nach der Formel:  $\text{Am}_5 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}(\text{OMoO}_2)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber.	Gef.
$\text{MoO}_3$	— 67.25 —	67.55
$\text{J}_2\text{O}_7$	— 14.23 —	14.50
$\text{H}_2\text{O}$	— 8.40 —	8.72

Einige Versuche, in ähnlicher Weise (mit  $6\text{MoO}_3$  auf  $1\text{J}_2\text{O}_7$ ) eine Tri-Säure  $\text{H}_5 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}(\text{OMoO}_2)_3$  darzustellen, haben bis jetzt, wegen der hier ganz besonderen Schwierigkeit, die Entstehung der unlöslichen Zersetzungsprodukte zu vermeiden, keine entscheidenden Resultate geliefert. Jedenfalls ist also die Existenz einer Trisäure noch zweifelhaft.

Ebensowenig ist es mir gelungen, ein Salz der Tetrasäure  $\text{H}_5 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}(\text{OMoO}_2)_4$  direkt (mit  $8\text{MoO}_3$  auf  $1\text{J}_2\text{O}_7$ ) zu bereiten. Die Verhältnisse gestalten sich hier überhaupt sehr eigentümlich. Aus der Lösung werden allerdings Krystalle erhalten, die sich aber beim Erhitzen nicht als die im vorigen erwähnten Molybdänperjodate, sondern eher als Mischungen von solchen mit einfachen Perjodaten verhalten. Die Zersetzung der Überjodsäure geht in zwei scharf markierten Stadien von statten, zuerst unter plötzlicher Entwicklung von Jodgas, dann bei bedeutend stärkerer Erhitzung unter viel weniger heftig vor sich gehender Abgabe von Jod. Durch Umtausch mit Am-Nitrat erhaltenes Ammoniumsalz zersetzte sich zunächst unter explosionsartiger Gasentwicklung, so daß von einer Analyse nach

der sonst angewandten Methode durch Erhitzung hier nicht die Rede sein kann.

Es scheint, als könnten sozusagen die Molybdänsäuremoleküle, in dieser Zahl vorhanden, sich nicht zurechtfinden, während sie, einmal in der Hexaverbindung in richtiger Stellung vorhanden, durch von aufsen veranlasste Subtraktion ohne wesentliche Veränderung des Ganzen zu derselben Zahl beschränkt werden können.

Die zuerst beobachtete Methode zur Darstellung von Tetraverbindungen muß also immer noch als die am sichersten zum Ziele führende, wenn nicht vielleicht als die einzige bezeichnet werden.

Ich habe auch einige Versuche ausgeführt, um zu Verbindungen mit höherem Molybdängehalte, als bei dem Hexasalze, zu gelangen, aber stets ohne Erfolg.

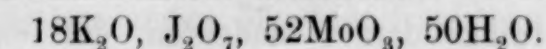
Ich behandelte also zur Darstellung einer Oktomolybdänsäure gewöhnliches K-Perjodat ( $\text{KO} \cdot \text{JO} \cdot \text{O}_2$ ) mit 8  $\text{MoO}_3$ . Nach längerer Digestion und nachherigem Zusatze von  $2\text{K}_2\text{CO}_3$  wurde zuletzt Lösung erhalten. Aber am nächsten Tage hatte sich bei gewöhnlicher Temperatur eine flechtenartig zusammenhängende, mikroskopische Nadeln enthaltende Masse abgeschieden. Die Mutterlauge hiervon gab allmählich grofse prismatische Krystalle.

Ich habe diese beiden Produkte analysiert:

a) Der schwerlösliche Körper:

Aus 0.3435 g Salz, 0.0086 Jod, 0.0296  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.3005 Glührest und daraus 0.0551  $\text{K}_2\text{O}$ .

Entspricht am nächsten der Relation:



		Ber.	Gef.
$18\text{K}_2\text{O}$	— 1696.68 —	16.24	16.45
$\text{J}_2\text{O}_7$	— 365.70 —	3.50	3.62
$52\text{MoO}_3$	— 7488.00 —	71.65	71.44
$50\text{H}_2\text{O}$	— 900.00 —	8.61	8.62
	<u>10450.38</u>	<u>100.00</u>	<u>100.13</u>

Man könnte nun auflösen z. B. in:

$\text{K}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3 + 16(\text{K}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3) + 50\text{H}_2\text{O}$  oder  $5\text{K}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3 + \text{K}_2\text{O}, 4 \text{MoO}_3 + 12(\text{K}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3 + 50\text{H}_2\text{O})$  oder in beliebig anderer Weise.

Ob hierin eine rein zufällige Mischung von Perjodaten oder Molybdänperjodaten und einfachen Molybdaten, oder wirklich ein in irgend einer Weise zusammengehaltenes gemeinschaftliches Ganzes vorliegt, ist wohl immer schwierig zu entscheiden. Auch möchte es

der sonst angewandten Methode durch Erhitzung hier nicht die Rede sein kann.

Es scheint, als könnten sozusagen die Molybdänsäuremoleküle, in dieser Zahl vorhanden, sich nicht zurechtfinden, während sie, einmal in der Hexaverbindung in richtiger Stellung vorhanden, durch von aufsen veranlasste Subtraktion ohne wesentliche Veränderung des Ganzen zu derselben Zahl beschränkt werden können.

Die zuerst beobachtete Methode zur Darstellung von Tetraverbindungen muß also immer noch als die am sichersten zum Ziele führende, wenn nicht vielleicht als die einzige bezeichnet werden.

Ich habe auch einige Versuche ausgeführt, um zu Verbindungen mit höherem Molybdängehalte, als bei dem Hexasalze, zu gelangen, aber stets ohne Erfolg.

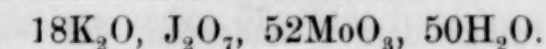
Ich behandelte also zur Darstellung einer Oktomolybdänsäure gewöhnliches K-Perjodat ( $\text{KO} \cdot \text{JO} \cdot \text{O}_2$ ) mit 8  $\text{MoO}_3$ . Nach längerer Digestion und nachherigem Zusatze von  $2\text{K}_2\text{CO}_3$  wurde zuletzt Lösung erhalten. Aber am nächsten Tage hatte sich bei gewöhnlicher Temperatur eine flechtenartig zusammenhängende, mikroskopische Nadeln enthaltende Masse abgeschieden. Die Mutterlauge hiervon gab allmählich grofse prismatische Krystalle.

Ich habe diese beiden Produkte analysiert:

a) Der schwerlösliche Körper:

Aus 0.3435 g Salz, 0.0086 Jod, 0.0296  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.3005 Glührest und daraus 0.0551  $\text{K}_2\text{O}$ .

Entspricht am nächsten der Relation:



		Ber.	Gef.
$18\text{K}_2\text{O}$	— 1696.68 —	16.24	16.45
$\text{J}_2\text{O}_7$	— 365.70 —	3.50	3.62
$52\text{MoO}_3$	— 7488.00 —	71.65	71.44
$50\text{H}_2\text{O}$	— 900.00 —	8.61	8.62
	<u>10450.38</u>	<u>100.00</u>	<u>100.13</u>

Man könnte nun auflösen z. B. in:

$\text{K}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3 + 16(\text{K}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3) + 50\text{H}_2\text{O}$  oder  $5\text{K}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3 + \text{K}_2\text{O}, 4 \text{MoO}_3 + 12(\text{K}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3 + 50\text{H}_2\text{O})$  oder in beliebig anderer Weise.

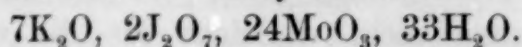
Ob hierin eine rein zufällige Mischung von Perjodaten oder Molybdänperjodaten und einfachen Molybdaten, oder wirklich ein in irgend einer Weise zusammengehaltenes gemeinschaftliches Ganzes vorliegt, ist wohl immer schwierig zu entscheiden. Auch möchte es

wenig nützen, darüber zu grübeln. Um Doppelsäuren im eigentlichen Sinne des Wortes handelt es sich jedenfalls nicht. Übrigens finden sich auch bezüglich der Phosphorsäure Litteraturangaben über in ähnlicher Weise jeder Regel trotztenden Zusammenhäufungen mit den fraglichen Metallsäuren, wie:  $15\text{K}_2\text{O}, 6\text{Am}_2\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5, 60\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>

b) Krystallprismen:

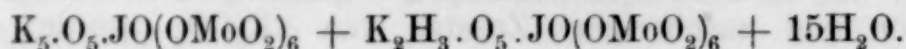
0.7666 g gab 0.072 Jod, Wasser 0.0846, Glührest 0.5782 und daraus 0.1694  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Entspricht am nächsten der Oxydformel:



			Ber.	Gef.
$3\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$	—	329.91	— 12.12	— 12.41
$\text{J}_2\text{O}_7$	—	365.70	— 13.46	— 13.55
$12\text{MoO}_3$	—	1728.00	— 63.51	— 63.02
$16\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	—	297.00	— 10.91	— 11.03
		<u>2720.61</u>	<u>100.00</u>	

was sich rationell ausdrücken läßt durch die Formel:



Das Salz wäre demnach ein Hexamolybdänperjodat. Nur ist etwas mehr Kalium durch Wasserstoff ersetzt, als in dem früher beschriebenen Kaliumsalze ( $\frac{3}{10}$  statt  $\frac{1}{10}$ ) und zu gleicher Zeit der Wassergehalt etwas höher (15 statt 12 Mol.)

Die Reaktion ist also am Ende bei der Bildung eines gewöhnlichen Hexamolybdänsalzes stehen geblieben, statt, wie es immer als möglich erscheinen mußte, durch Anlagerung von 4 Molybdänketten zu dem Monokaliumperjodat (mit 2 At. extraradikale O oder, was einerlei ist, 4OH) ein Oktomolybdänsalz entstehen zu lassen; dieses könnte allerdings darauf hindeuten, daß eigentlich nur die drei Hydroxyle der negativen Seite einen besonderen Anlaß finden, sich durch Molybdänsäure zu verstärken, die zwei, einem Alkalimetall von vornherein mehr angepaßten viel weniger. Die vierte Molybdänkette wäre demnach viel loser angebunden, weil das Alkalimetall sehr leicht direkt an Jodsauerstoff treten kann.

Aber die Steigerung des Molybdängehaltes kann ebensowohl darauf beruhen, daß sich die Molybdänketten verlängern, und zwar vielleicht am ehesten, wenn auf die drei zweigliedrigen Ketten der Hexasäure gleichzeitig drei  $\text{MoO}_3$  einwirken.

Ich machte also endlich den Versuch, aus dem gewöhnlichen Natriumperjodate mit  $9\text{MoO}_3$  und  $1\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $18\text{MoO}_3$  auf  $1\text{J}_2\text{O}_7$ )

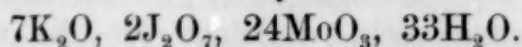
<sup>1</sup> SELIGSOHN, Journ. pr. Chem. 67. 470.

wenig nützen, darüber zu grübeln. Um Doppelsäuren im eigentlichen Sinne des Wortes handelt es sich jedenfalls nicht. Übrigens finden sich auch bezüglich der Phosphorsäure Litteraturangaben über in ähnlicher Weise jeder Regel trotztenden Zusammenhäufungen mit den fraglichen Metallsäuren, wie:  $15\text{K}_2\text{O}, 6\text{Am}_2\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5, 60\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>

b) Krystallprismen:

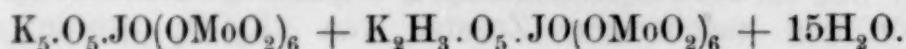
0.7666 g gab 0.072 Jod, Wasser 0.0846, Glührest 0.5782 und daraus 0.1694  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Entspricht am nächsten der Oxydformel:



			Ber.	Gef.
$3\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$	—	329.91	— 12.12	— 12.41
$\text{J}_2\text{O}_7$	—	365.70	— 13.46	— 13.55
$12\text{MoO}_3$	—	1728.00	— 63.51	— 63.02
$16\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	—	297.00	— 10.91	— 11.03
		<u>2720.61</u>	<u>100.00</u>	

was sich rationell ausdrücken läßt durch die Formel:



Das Salz wäre demnach ein Hexamolybdänperjodat. Nur ist etwas mehr Kalium durch Wasserstoff ersetzt, als in dem früher beschriebenen Kaliumsalze ( $\frac{3}{10}$  statt  $\frac{1}{10}$ ) und zu gleicher Zeit der Wassergehalt etwas höher (15 statt 12 Mol.)

Die Reaktion ist also am Ende bei der Bildung eines gewöhnlichen Hexamolybdänsalzes stehen geblieben, statt, wie es immer als möglich erscheinen mußte, durch Anlagerung von 4 Molybdänketten zu dem Monokaliumperjodat (mit 2 At. extraradikale O oder, was einerlei ist, 4OH) ein Oktomolybdänsalz entstehen zu lassen; dieses könnte allerdings darauf hindeuten, daß eigentlich nur die drei Hydroxyle der negativen Seite einen besonderen Anlaß finden, sich durch Molybdänsäure zu verstärken, die zwei, einem Alkalimetall von vornherein mehr angepaßten viel weniger. Die vierte Molybdänkette wäre demnach viel loser angebunden, weil das Alkalimetall sehr leicht direkt an Jodsauerstoff treten kann.

Aber die Steigerung des Molybdängehaltes kann ebensowohl darauf beruhen, daß sich die Molybdänketten verlängern, und zwar vielleicht am ehesten, wenn auf die drei zweigliedrigen Ketten der Hexasäure gleichzeitig drei  $\text{MoO}_3$  einwirken.

Ich machte also endlich den Versuch, aus dem gewöhnlichen Natriumperjodate mit  $9\text{MoO}_3$  und  $1\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $18\text{MoO}_3$  auf  $1\text{J}_2\text{O}_7$ )

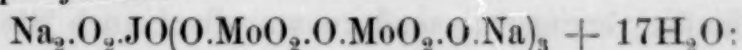
<sup>1</sup> SELIGSOHN, Journ. pr. Chem. 67. 470.

die Enneamolybdänsäure zu bereiten, und wirklich schien alles darauf zu deuten, daß hier besserer Erfolg zu erwarten war, indem nicht nur ohne Schwierigkeit Lösung eintrat, sondern auch beim Abdampfen auf dem Wasserbad bis zu starker Konzentration jede merkbare Zersetzung ausblieb. Die deutlich rhomboëdrische Form der aus der Lösung sich absetzenden großen Krystalle gab zuerst Anlaß, auch in diesem Falle das endliche Auftreten des gewöhnlichen Hexasalzes zu befürchten. Die Analyse liefs über diesen Erfolg der Reaktion keinen Zweifel übrig.

Bei der Analyse wurde erhalten:

Aus 0.4562 g Salz, 0.0385 Jod, 0.0919 H<sub>2</sub>O, 0.1492 Gesamtverlust und 0.307 Glührest.

Nach der Formel für das zuerst beschriebene Natriumhexamolybdänperjodat:



	Ber.	Gef.
5Na <sub>2</sub> O, 12MoO <sub>3</sub>	— 67.58 —	67.30
J <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	— 12.13 —	12.16
34H <sub>2</sub> O	— 20.29 —	20.15

Bemerkenswert ist die völlige Reinheit des Hexasalzes, obgleich die Krystalle ohne Umlösung, nur mit Löschpapier abgetrocknet, analysiert wurden. Die molybdänreiche Mutterlauge gab beim Eintrocknen eine krümliche, unkrystallinische Masse, womit nichts zu machen war.

Auch hier ist also das Hexasalz das Endresultat der Einwirkung geworden. Die mehr als zweigliedrigen Molybdänketten können sich, wenigstens unter den hier fraglichen Umständen, nicht bleibend erhalten.

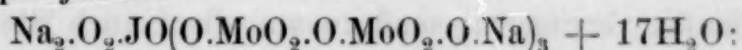
Wie ich schon in der Einleitung, ehe ich noch diese besonderen Versuche gemacht hatte, rücksichtlich der allgemeinen Verhältnisse beiläufig bemerkte, ist hier von Erscheinungen die Rede, mit welchen wir nicht weiter kommen können, als zum Feststellen des tatsächlichen Gegebenen. Über den näheren Grund läßt sich nichts sagen, weshalb das Hyperjodicum, wenn es, gleichwie immer das Jodicum, nur mit einem Hydroxyle wirkt, ebenfalls nur ein einzelnes Mol. MoO<sub>3</sub> additiv aufnimmt, dagegen, wenn drei Hydroxyle in Wirkung treten, wie es scheinen muß, unwillkürlich Molybdänketten von zwei Gliedern bindet. Es sind dieses übrigens Erscheinungen, die sich auch bei der Phosphorsäure und Arsensäure, wenn auch in etwas anderer Weise wiederholen, indem unter

die Enneamolybdänsäure zu bereiten, und wirklich schien alles darauf zu deuten, daß hier besserer Erfolg zu erwarten war, indem nicht nur ohne Schwierigkeit Lösung eintrat, sondern auch beim Abdampfen auf dem Wasserbad bis zu starker Konzentration jede merkbare Zersetzung ausblieb. Die deutlich rhomboëdrische Form der aus der Lösung sich absetzenden großen Krystalle gab zuerst Anlaß, auch in diesem Falle das endliche Auftreten des gewöhnlichen Hexasalzes zu befürchten. Die Analyse liefs über diesen Erfolg der Reaktion keinen Zweifel übrig.

Bei der Analyse wurde erhalten:

Aus 0.4562 g Salz, 0.0385 Jod, 0.0919 H<sub>2</sub>O, 0.1492 Gesamtverlust und 0.307 Glührest.

Nach der Formel für das zuerst beschriebene Natriumhexamolybdänperjodat:



	Ber.	Gef.
5Na <sub>2</sub> O, 12MoO <sub>3</sub>	— 67.58 —	67.30
J <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	— 12.13 —	12.16
34H <sub>2</sub> O	— 20.29 —	20.15

Bemerkenswert ist die völlige Reinheit des Hexasalzes, obgleich die Krystalle ohne Umlösung, nur mit Löschpapier abgetrocknet, analysiert wurden. Die molybdänreiche Mutterlauge gab beim Eintrocknen eine krümliche, unkrystallinische Masse, womit nichts zu machen war.

Auch hier ist also das Hexasalz das Endresultat der Einwirkung geworden. Die mehr als zweigliedrigen Molybdänketten können sich, wenigstens unter den hier fraglichen Umständen, nicht bleibend erhalten.

Wie ich schon in der Einleitung, ehe ich noch diese besonderen Versuche gemacht hatte, rücksichtlich der allgemeinen Verhältnisse beiläufig bemerkte, ist hier von Erscheinungen die Rede, mit welchen wir nicht weiter kommen können, als zum Feststellen des tatsächlichen Gegebenen. Über den näheren Grund läßt sich nichts sagen, weshalb das Hyperjodicum, wenn es, gleichwie immer das Jodicum, nur mit einem Hydroxyle wirkt, ebenfalls nur ein einzelnes Mol. MoO<sub>3</sub> additiv aufnimmt, dagegen, wenn drei Hydroxyle in Wirkung treten, wie es scheinen muß, unwillkürlich Molybdänketten von zwei Gliedern bindet. Es sind dieses übrigens Erscheinungen, die sich auch bei der Phosphorsäure und Arsensäure, wenn auch in etwas anderer Weise wiederholen, indem unter

denselben äußeren Umständen von vornherein gewisse Verbindungsformen, wie  $3R_2O, P_2O_5, 5MoO_3$  und  $3R_2O, As_2O_5, 6WO_3$ , als die entschieden vor anderen normalen aufzutreten scheinen.

Es ist also durch diese später angeführten Versuche keineswegs etwas eigentlich Neues an den Tag gebracht, oder das Gebiet der Molybdänperjodate in irgend einer Weise erweitert worden. Der einzige positive Gewinn wäre die Bestätigung, und zwar in einigen nicht unwichtigen Punkten, für das früher Beobachtete.

Endlich bliebe noch die Möglichkeit, daß der Dodekamolybdänphosphorsäure entsprechend, in stark saurer Lösung molybdänreichere Doppelsäuren gebildet werden könnten. Daß aber hier nicht, wie es für die Phosphorsäure so bezeichnend ist, in der salpetersauren Flüssigkeit schwerer lösliche, geschweige denn unlösliche Salze entstehen, muß nicht nur die Wahrscheinlichkeit eines ähnlichen Reaktionsverlaufes verringern, sondern vor allem auch die Scheidung der Produkte, wie überhaupt die chemische Bestimmung in hohem Grade erschweren. Versuche in dieser Richtung sind deshalb auch erfolglos geblieben.

*Lund, Anfang Dezember 1891.*

denselben äußeren Umständen von vornherein gewisse Verbindungsformen, wie  $3R_2O, P_2O_5, 5MoO_3$  und  $3R_2O, As_2O_5, 6WO_3$ , als die entschieden vor anderen normalen aufzutreten scheinen.

Es ist also durch diese später angeführten Versuche keineswegs etwas eigentlich Neues an den Tag gebracht, oder das Gebiet der Molybdänperjodate in irgend einer Weise erweitert worden. Der einzige positive Gewinn wäre die Bestätigung, und zwar in einigen nicht unwichtigen Punkten, für das früher Beobachtete.

Endlich bliebe noch die Möglichkeit, daß der Dodekamolybdänphosphorsäure entsprechend, in stark saurer Lösung molybdänreichere Doppelsäuren gebildet werden könnten. Daß aber hier nicht, wie es für die Phosphorsäure so bezeichnend ist, in der salpetersauren Flüssigkeit schwerer lösliche, geschweige denn unlösliche Salze entstehen, muß nicht nur die Wahrscheinlichkeit eines ähnlichen Reaktionsverlaufes verringern, sondern vor allem auch die Scheidung der Produkte, wie überhaupt die chemische Bestimmung in hohem Grade erschweren. Versuche in dieser Richtung sind deshalb auch erfolglos geblieben.

*Lund, Anfang Dezember 1891.*

## Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride.

Von A. PICCINI.<sup>1</sup>

Mit vier Figuren im Text.

### I. Mitteilung.

SCHÖNN,<sup>2</sup> WERTHER,<sup>3</sup> FAIRLEY<sup>4</sup> und andere erkannten, daß die Molybdänsäure und die Wolframsäure mit Wasserstoffsuperoxyd reagierten. In neuerer Zeit erhielt BAERWALD,<sup>5</sup> als er gewöhnliches molybdänsaures Ammonium in Wasserstoffsuperoxyd auflöste, eine gelbe, im monoklinen System krystallisierende Substanz; er analysierte sie, ohne ihre Formel abzuleiten, und behielt sich vor, auf den Gegenstand zurückzukommen. Am sechsten April dieses Jahres reichte PÉCHARD der französischen Akademie eine Note ein, in welcher er zwei gelbe, krystallisierte Produkte beschrieb; das eine war aus Kaliumtrimolybdat ( $K_2O, 4H_2O, Mo_2O_7$ ), das andere aus gewöhnlichem Ammoniummolybdat  $[(NH_4)_2O, 4H_2O, Mo_2O_7]$  durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd erhalten.<sup>6</sup> Später beschrieb derselbe Autor seine Erfahrungen über die Wolframate, welche ihn zu höheren, dem Heptoxyd entsprechenden Verbindungen führten. In diesen Tagen endlich behandelte CAMMERER<sup>7</sup> die Molybdänsäure und Wolframsäure mit Wasserstoffsuperoxyd und erhielt  $2MoO_3, H_2O, H_2O_2$ , beziehungsweise  $WO_3, H_2O, H_2O_2$ .

Am fünften April dieses Jahres — ich bemerke: einen Tag vor PÉCHARD — reichte ich der Accademia dei Lincei eine Note<sup>8</sup> ein über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf normales fluo-oxy-molybdänsaures Kalium, beschrieb die erhaltene Verbindung, welcher ich die Formel  $MoO_3Fl_2, 2KFl, H_2O$  beilegte, und machte ausdrücklich darauf aufmerksam, in welcher eigentümlicher Weise sie sich in der Hitze — im trockenen Vacuum — zersetzt und mit übermangensaurem Kalium in saurer Lösung reagiert. In derselben Note wies ich auch darauf hin, daß ich eine neue Verbindung erhalten habe, als ich normales fluooxywolframsaures Kalium mit

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von E. BAMBERGER.

<sup>2</sup> *Z. anal. Chem.* 9. 330. <sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* 83. 175.

<sup>4</sup> *Journ. chem. Soc.* (1877) 142. <sup>5</sup> *Ber. chem. Ges.* 17. 1206.

<sup>6</sup> *Compt. rend.*, 112. 720. <sup>7</sup> *Chem.-Zeit.* 15. 957.

<sup>8</sup> *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei* — Sitzung vom 5. April 1891.

## Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride.

Von A. PICCINI.<sup>1</sup>

Mit vier Figuren im Text.

### I. Mitteilung.

SCHÖNN,<sup>2</sup> WERTHER,<sup>3</sup> FAIRLEY<sup>4</sup> und andere erkannten, daß die Molybdänsäure und die Wolframsäure mit Wasserstoffsuperoxyd reagierten. In neuerer Zeit erhielt BAERWALD,<sup>5</sup> als er gewöhnliches molybdänsaures Ammonium in Wasserstoffsuperoxyd auflöste, eine gelbe, im monoklinen System krystallisierende Substanz; er analysierte sie, ohne ihre Formel abzuleiten, und behielt sich vor, auf den Gegenstand zurückzukommen. Am sechsten April dieses Jahres reichte PÉCHARD der französischen Akademie eine Note ein, in welcher er zwei gelbe, krystallisierte Produkte beschrieb; das eine war aus Kaliumtrimolybdat ( $K_2O, 4H_2O, Mo_2O_7$ ), das andere aus gewöhnlichem Ammoniummolybdat  $[(NH_4)_2O, 4H_2O, Mo_2O_7]$  durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd erhalten.<sup>6</sup> Später beschrieb derselbe Autor seine Erfahrungen über die Wolframate, welche ihn zu höheren, dem Heptoxyd entsprechenden Verbindungen führten. In diesen Tagen endlich behandelte CAMMERER<sup>7</sup> die Molybdänsäure und Wolframsäure mit Wasserstoffsuperoxyd und erhielt  $2MoO_3, H_2O, H_2O_2$ , beziehungsweise  $WO_3, H_2O, H_2O_2$ .

Am fünften April dieses Jahres — ich bemerke: einen Tag vor PÉCHARD — reichte ich der Accademia dei Lincei eine Note<sup>8</sup> ein über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf normales fluo-oxy-molybdänsaures Kalium, beschrieb die erhaltene Verbindung, welcher ich die Formel  $MoO_3Fl_2, 2KFl, H_2O$  beilegte, und machte ausdrücklich darauf aufmerksam, in welcher eigentümlicher Weise sie sich in der Hitze — im trockenen Vacuum — zersetzt und mit übermangensaurem Kalium in saurer Lösung reagiert. In derselben Note wies ich auch darauf hin, daß ich eine neue Verbindung erhalten habe, als ich normales fluooxywolframsaures Kalium mit

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von E. BAMBERGER.

<sup>2</sup> *Z. anal. Chem.* 9. 330. <sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* 83. 175.

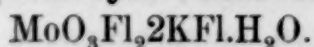
<sup>4</sup> *Journ. chem. Soc.* (1877) 142. <sup>5</sup> *Ber. chem. Ges.* 17. 1206.

<sup>6</sup> *Compt. rend.*, 112. 720. <sup>7</sup> *Chem.-Zeit.* 15. 957.

<sup>8</sup> *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei* — Sitzung vom 5. April 1891.

Wasserstoffsuperoxyd behandelte, und behielt mir die Fortsetzung der Untersuchung vor. Ich glaube, trotz der Publikation PÉCHARDS, über die zuletzt ausgeführten Experimente berichten zu dürfen, erstens, weil meine Mitteilungen den seinigen um einen Tag vorangingen, zweitens, weil meine Resultate von denjenigen PÉCHARDS abweichen, und drittens, weil ich — anstatt wie alle meine Vorgänger mit den freien Säuren, oder ihren Sauerstoffsalzen zu operieren — die Oxyfluoride, oder die Fluoride in Anwendung brachte. Und von denjenigen Fluorverbindungen, welche den Sauerstoff in demselben Zustand enthalten, in dem er sich im Wasserstoffsuperoxyd befindet, sind die einzig bisher bekannten diejenigen des Titans,<sup>1</sup> welche ich vor vielen Jahren dargestellt habe.<sup>2</sup> Die Reaktionen, deren ich mich damals bedient habe, habe ich nicht auf andere Elemente ausdehnen können; letztere sind gleichwohl im stande, Fluorverbindungen einer höheren, als der gewöhnlichen Valenzstufe zu bilden, wenn ihre normalen Fluoride, oder Doppelfluoride mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt werden. Dieses geht aus den von mir mit Molybdän, Wolfram Niob und Tantal angestellten Versuchen hervor.

### Fluoxypermolybdänsaures Kalium



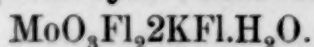
Ich habe mir zunächst Molybdänsäureanhydrid dargestellt, indem ich gewöhnliches, durch Krystallisation gereinigtes Ammoniummolybdat calcinierte, und habe dasselbe darauf mit völlig siliciumreier Flusssäure und mit mehrfach umkrystallisiertem Fluorkalium behandelt. Das so erhaltene fluoxymolybdänsaure Kalium wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert, da es ein wenig Fluorwasserstoffsäure enthielt. Das Produkt sah sehr schön aus und hinterließ beim Glühen einen Rückstand von 79.2% (berechnet für  $\text{Mo}_2\text{Fl}_2\cdot 2\text{KFl}\cdot \text{H}_2\text{O}$  — 79.3). Ich löste es in der Wärme in Wasserstoffsuperoxyd auf (letzteres erhielt ich etwa 4prozentig, indem ich Baryumsuperoxydhydrat, nach BRODIES Methode<sup>3</sup> gereinigt, mit Schwefelsäure sättigte) und erhielt eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen rein gelbe, glänzende Platten abschieden. Diese wurden von neuem in der Wärme in verdünnterem Wasserstoff-

<sup>1</sup> *Gazz. chim.* 14. 38; 17. 479. *R. Accademia dei Lincei.* Verhandlungen September 1885.

<sup>2</sup> *Ann. Ch. Pharm.* 3. Suppl.-Band 204.

Wasserstoffsuperoxyd behandelte, und behielt mir die Fortsetzung der Untersuchung vor. Ich glaube, trotz der Publikation PÉCHARDS, über die zuletzt ausgeführten Experimente berichten zu dürfen, erstens, weil meine Mitteilungen den seinigen um einen Tag vorangingen, zweitens, weil meine Resultate von denjenigen PÉCHARDS abweichen, und drittens, weil ich — anstatt wie alle meine Vorgänger mit den freien Säuren, oder ihren Sauerstoffsalzen zu operieren — die Oxyfluoride, oder die Fluoride in Anwendung brachte. Und von denjenigen Fluorverbindungen, welche den Sauerstoff in demselben Zustand enthalten, in dem er sich im Wasserstoffsuperoxyd befindet, sind die einzig bisher bekannten diejenigen des Titans,<sup>1</sup> welche ich vor vielen Jahren dargestellt habe.<sup>2</sup> Die Reaktionen, deren ich mich damals bedient habe, habe ich nicht auf andere Elemente ausdehnen können; letztere sind gleichwohl im stande, Fluorverbindungen einer höheren, als der gewöhnlichen Valenzstufe zu bilden, wenn ihre normalen Fluoride, oder Doppelfluoride mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt werden. Dieses geht aus den von mir mit Molybdän, Wolfram Niob und Tantal angestellten Versuchen hervor.

### Fluoxypermolybdänsaures Kalium



Ich habe mir zunächst Molybdänsäureanhydrid dargestellt, indem ich gewöhnliches, durch Krystallisation gereinigtes Ammoniummolybdat calcinierte, und habe dasselbe darauf mit völlig siliciumreier Flusssäure und mit mehrfach umkrystallisiertem Fluorkalium behandelt. Das so erhaltene fluoxymolybdänsaure Kalium wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert, da es ein wenig Fluorwasserstoffsäure enthielt. Das Produkt sah sehr schön aus und hinterließ beim Glühen einen Rückstand von 79.2% (berechnet für  $\text{Mo}_2\text{Fl}_2\cdot 2\text{KFl}\cdot \text{H}_2\text{O}$  — 79.3). Ich löste es in der Wärme in Wasserstoffsuperoxyd auf (letzteres erhielt ich etwa 4prozentig, indem ich Baryumsuperoxydhydrat, nach BRODIES Methode<sup>3</sup> gereinigt, mit Schwefelsäure sättigte) und erhielt eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen rein gelbe, glänzende Platten abschieden. Diese wurden von neuem in der Wärme in verdünnterem Wasserstoff-

<sup>1</sup> *Gazz. chim.* 14. 38; 17. 479. *R. Accademia dei Lincei.* Verhandlungen September 1885.

<sup>2</sup> *Ann. Ch. Pharm.* 3. Suppl.-Band 204.

superoxyd aufgelöst, der abermaligen Krystallisation überlassen, dann mit reinem Wasser gewaschen und zwischen Papier getrocknet. Die trockene Verbindung hält sich unverändert an der Luft und verliert auch im Laufe vieler Wochen gar nicht an Gewicht; sie ist wenig in kaltem Wasser, sehr in warmem Wasser löslich; auf  $100^{\circ}$  erhitzt, verliert sie an Gewicht, indem sie Wasserdämpfe von neutraler Reaktion entwickelt und ihre Farbe behält; über  $100^{\circ}$  wird sie dunkler gelb, bis sie oberhalb  $150^{\circ}$  anfängt, Sauerstoff zu verlieren und sich allmählich zu entfärben. Wenn man sie vorsichtig an der Luft erhitzt, verwandelt sie sich in eine weisse Substanz, welche in der Glühhitze schwitzt und beim Abkühlen zu Pulver zerfällt. Es ist dies eine bekannte Eigenschaft des neutralen molybdänsauren Kaliums  $K_2O, MoO_3$ . Wenn das Erhitzen statt dessen in sorgfältig getrocknetem Vacuum ausgeführt wird, so erhält man eine weisse Substanz, welche bei dunkler Rotglut schmilzt, beim Abkühlen — je nach der Geschwindigkeit, mit welcher dasselbe erfolgt — mit gröfserer, oder geringerer Gewalt fortgeschleudert wird und die Zusammensetzung  $MoO_2F_2, 2KFl$  hat.

In der gelben, in Blättchen krystallisierenden Verbindung ist vorhanden: Wasser, Molybdän, Kalium, Fluor und Sauerstoff — letzterer in demjenigen Zustand, in welchem er sich im Wasserstoff-superoxyd findet: in der That giebt die Substanz, wenn sie zuvor entwässert und dann im trockenen Vacuum erwärmt wird, reinen Sauerstoff ab und, in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, reduziert sie energisch unter Sauerstoffentwicklung übermangansaures Kalium. Die quantitative Analyse wurde nach verschiedenen Methoden und auf vollkommenste Art und Weise ausgeführt, da es mir von grossem Interesse erschien, mit möglichster Sicherheit den Typus festzustellen, welchem diese neue Verbindung angehört — um so mehr, als man sie bei ihrem grosen Krystallisationsvermögen und bei ihrer geringen Löslichkeit leicht rein erhält.

Das Wasser wurde bestimmt durch Ermittlung des Gewichtsverlustes, welchen die Substanz beim Erwärmen auf  $100^{\circ}$  erleidet; das Fluor wurde nach der Methode von PENFIELD<sup>1</sup> bestimmt. Für Molybdän und Kalium wurde der Glührückstand gewogen; einmal wurde in diesem Rückstand ersteres als  $Ag_2MoO_4$  und letzteres als  $K_2SO_4$  ermittelt. Für den aktiven Sauerstoff kamen zwei Methoden in Anwendung, welche identische Resultate lieferten: das Erhitzen

<sup>1</sup> Chem. News. April 1879.

superoxyd aufgelöst, der abermaligen Krystallisation überlassen, dann mit reinem Wasser gewaschen und zwischen Papier getrocknet. Die trockene Verbindung hält sich unverändert an der Luft und verliert auch im Laufe vieler Wochen gar nicht an Gewicht; sie ist wenig in kaltem Wasser, sehr in warmem Wasser löslich; auf  $100^{\circ}$  erhitzt, verliert sie an Gewicht, indem sie Wasserdämpfe von neutraler Reaktion entwickelt und ihre Farbe behält; über  $100^{\circ}$  wird sie dunkler gelb, bis sie oberhalb  $150^{\circ}$  anfängt, Sauerstoff zu verlieren und sich allmählich zu entfärben. Wenn man sie vorsichtig an der Luft erhitzt, verwandelt sie sich in eine weisse Substanz, welche in der Glühhitze schwitzt und beim Abkühlen zu Pulver zerfällt. Es ist dies eine bekannte Eigenschaft des neutralen molybdänsauren Kaliums  $K_2O, MoO_3$ . Wenn das Erhitzen statt dessen in sorgfältig getrocknetem Vacuum ausgeführt wird, so erhält man eine weisse Substanz, welche bei dunkler Rotglut schmilzt, beim Abkühlen — je nach der Geschwindigkeit, mit welcher dasselbe erfolgt — mit gröfserer, oder geringerer Gewalt fortgeschleudert wird und die Zusammensetzung  $MoO_2F_2, 2KFl$  hat.

In der gelben, in Blättchen krystallisierenden Verbindung ist vorhanden: Wasser, Molybdän, Kalium, Fluor und Sauerstoff — letzterer in demjenigen Zustand, in welchem er sich im Wasserstoff-superoxyd findet: in der That giebt die Substanz, wenn sie zuvor entwässert und dann im trockenen Vacuum erwärmt wird, reinen Sauerstoff ab und, in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, reduziert sie energisch unter Sauerstoffentwicklung übermangansaures Kalium. Die quantitative Analyse wurde nach verschiedenen Methoden und auf vollkommenste Art und Weise ausgeführt, da es mir von grossem Interesse erschien, mit möglichster Sicherheit den Typus festzustellen, welchem diese neue Verbindung angehört — um so mehr, als man sie bei ihrem grosen Krystallisationsvermögen und bei ihrer geringen Löslichkeit leicht rein erhält.

Das Wasser wurde bestimmt durch Ermittlung des Gewichtsverlustes, welchen die Substanz beim Erwärmen auf  $100^{\circ}$  erleidet; das Fluor wurde nach der Methode von PENFIELD<sup>1</sup> bestimmt. Für Molybdän und Kalium wurde der Glührückstand gewogen; einmal wurde in diesem Rückstand ersteres als  $Ag_2MoO_4$  und letzteres als  $K_2SO_4$  ermittelt. Für den aktiven Sauerstoff kamen zwei Methoden in Anwendung, welche identische Resultate lieferten: das Erhitzen

<sup>1</sup> Chem. News. April 1879.

im Vacuum und die Zersetzung mit übermangansaurem Kalium. Ein Plantinschiffchen, welches die bei 100° getrocknete und gewogene Substanz enthielt, wurde in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glas eingeführt, welches mit einer SPRENGELschen Pumpe kommunizierte und mit einem Schwefelsäurerezipienten in Verbindung stand. Dasjenige Ende des Rohres, durch welches das Schiffchen hineingeschoben wurde, verschloß man mit einem einfach durchlöchernten Gummistopfen, in welchen eine mit Hahn versehene Glasröhre eintrat; auf diese Weise konnte man das Vacuum nach Belieben aufheben. Man begann mit der Herstellung des Vacuums und überließ dann den Apparat einige Zeit sich selbst zu dem doppelten Zweck: um zu sehen, ob er sich vollkommen unverändert hielt, sowie um auch die letzten geringen Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen, welche die Entwicklung von Fluorwasserstoff verursacht haben würden. Dann erwärmte man äußerst langsam, bis das Rohr schließlich dunkle Rotglut erreichte, und sammelte das sich allmählich entwickelnde Gas über Quecksilber. Die Abkühlung erfolgte mit möglichster Langsamkeit, inzwischen aspirierte die Pumpe die letzten Gasspuren. Nachdem sich der Apparat wieder mit Luft gefüllt hatte, wurde die Röhre geöffnet und das Schiffchen herausgezogen, um es wieder zu wägen; währenddessen wurden rasch einige Feuchtigkeitspuren von der im Schiffchen enthaltenen Substanz absorbiert, und dann ist es nötig, sie auf 100°, oder im trockenen Vacuum zu erhitzen und die Wägungen so lange zu wiederholen, bis man zu konstanten Zahlenwerten gelangt. Andererseits brachte man in die Röhre, welche den Sauerstoff enthielt, einen Tropfen Wasser, ließ das Gasvolumen unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln ab und reduzierte es auf den Normalzustand. Es hätte genügt, die Übereinstimmung zwischen dem Gewichtsverlust und dem Gewicht des aufgefangenen (als Sauerstoff betrachteten) Gases festzustellen, um seine Natur nachzuweisen; nichtsdestoweniger wollte ich auch mit Kaliumpyrogallat absorbieren und seine Verbrennungseigenschaften nachweisen. Außerdem wurde bei einem Versuche der im Schiffchen gebliebene Rückstand an der Luft geglüht und im Wasser gelöst.

In dieser Lösung wurden Kalium und Molybdän nach der oben genannten Methode bestimmt. So wurden in derselben Menge der Verbindung auf einfache und elegante Weise Molybdän, Kalium, Wasser, aktiver Sauerstoff und indirekt auch Fluor bestimmt. Die so für Sauerstoff erhaltenen Zahlen werden bestätigt durch die Ergebnisse der Versuche mit Kaliumpermanganat, wenn diese richtig

im Vacuum und die Zersetzung mit übermangansaurem Kalium. Ein Plantinschiffchen, welches die bei 100° getrocknete und gewogene Substanz enthielt, wurde in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glas eingeführt, welches mit einer SPRENGELschen Pumpe kommunizierte und mit einem Schwefelsäurerezipienten in Verbindung stand. Dasjenige Ende des Rohres, durch welches das Schiffchen hineingeschoben wurde, verschloß man mit einem einfach durchlöcherten Gummistopfen, in welchen eine mit Hahn versehene Glasröhre eintrat; auf diese Weise konnte man das Vacuum nach Belieben aufheben. Man begann mit der Herstellung des Vacuums und überließ dann den Apparat einige Zeit sich selbst zu dem doppelten Zweck: um zu sehen, ob er sich vollkommen unverändert hielt, sowie um auch die letzten geringen Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen, welche die Entwicklung von Fluorwasserstoff verursacht haben würden. Dann erwärmte man äußerst langsam, bis das Rohr schließlich dunkle Rotglut erreichte, und sammelte das sich allmählich entwickelnde Gas über Quecksilber. Die Abkühlung erfolgte mit möglichster Langsamkeit, inzwischen aspirierte die Pumpe die letzten Gasspuren. Nachdem sich der Apparat wieder mit Luft gefüllt hatte, wurde die Röhre geöffnet und das Schiffchen herausgezogen, um es wieder zu wägen; währenddessen wurden rasch einige Feuchtigkeitspuren von der im Schiffchen enthaltenen Substanz absorbiert, und dann ist es nötig, sie auf 100°, oder im trockenen Vacuum zu erhitzen und die Wägungen so lange zu wiederholen, bis man zu konstanten Zahlenwerten gelangt. Andererseits brachte man in die Röhre, welche den Sauerstoff enthielt, einen Tropfen Wasser, ließ das Gasvolumen unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln ab und reduzierte es auf den Normalzustand. Es hätte genügt, die Übereinstimmung zwischen dem Gewichtsverlust und dem Gewicht des aufgefangenen (als Sauerstoff betrachteten) Gases festzustellen, um seine Natur nachzuweisen; nichtsdestoweniger wollte ich auch mit Kaliumpyrogallat absorbieren und seine Verbrennungseigenschaften nachweisen. Außerdem wurde bei einem Versuche der im Schiffchen gebliebene Rückstand an der Luft geglüht und im Wasser gelöst.

In dieser Lösung wurden Kalium und Molybdän nach der oben genannten Methode bestimmt. So wurden in derselben Menge der Verbindung auf einfache und elegante Weise Molybdän, Kalium, Wasser, aktiver Sauerstoff und indirekt auch Fluor bestimmt. Die so für Sauerstoff erhaltenen Zahlen werden bestätigt durch die Ergebnisse der Versuche mit Kaliumpermanganat, wenn diese richtig

angestellt werden. Vor allen Dingen nämlich darf die schwefelsaure Lösung der gelben Substanz, welche mit Permanganat behandelt werden soll, nicht in ein Platingefäß gebracht werden, da sonst immer zu niedrige Zahlen resultieren, und zwar um so mehr, je größer — für eine gegebene Substanzmenge — das Flüssigkeitsvolumen, oder je größer die von der Flüssigkeit benutzte Metalloberfläche ist. Ich habe Porzellangefäße angewendet und ausgezeichnete Resultate erhalten, wenn ich, anstatt die Kaliumpermanganatlösung allmählich der schwefelsauren Lösung der Substanz zuzufügen, das Permanganat (nahezu die berechnete Menge) in das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser brachte, in diese Lösung ganz vorsichtig und langsam die Substanz fallen liefs und nach Beendigung der Reaktion noch so viel Permanganat zusetzte, dafs in der Flüssigkeit eine dauernde rosa Färbung entstand.

- I. 1.0346 g Substanz verloren bei 100° 0.0589 g
- II. 1.0729 g       "       "       "       "       0.0614 g.
- III. auf 0.1733 g wurden 15 ccm  $\frac{1}{20}$  Normal-Ammoniaklösung genommen.
- IV. auf 0.1833 g wurden 15.6 ccm  $\frac{1}{20}$  Normal-Ammoniaklösung genommen.
- V. 0.7362 g gaben 0.5525 g neutrales Kaliummolybdat.
- VI. 0.8914 g entfärbten 56.2 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Permanganatlösung.
- VII. 0.5803 g entwickelten 24.9 ccm Gas bei 9° und 657.5 mm Druck.
- VIII. 0.8930 g gaben 0.6706 g neutrales Kaliummolybdat, aus welchem 1.0618 g Silbermolybdat erhalten wurden.
- IX. 0.6311 g verloren bei 100° 0.0361 g und entwickelten im Vacuum 26.7 ccm Sauerstoff bei 11.1° und 667.2 mm Druck und hinterliessen einen Rückstand von 0.5629 g, aus welchem 0.7714 g  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  und 0.3482 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erhalten wurden.

Diese Zahlen führten zu folgender Formel:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Mittel
Mo = 96	30.38	—	—	—	(30.26)	—	—	(30.35)	31.20	30.60
O <sup>2</sup> = 32	10.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O = 16	5.07	—	—	—	—	5.04	5.14	—	5.10	5.09
Fl <sup>4</sup> = 76	24.05	—	—	24.66	24.25	—	—	—	—	24.45
K <sup>2</sup> = 78	24.68	—	—	—	—	—	—	—	24.73	—
H <sup>2</sup> O = 18	5.70	5.69	5.72	—	—	—	—	—	5.72	5.71
<hr/>										
$\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O} = 316$	100.00									
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ % = 75.35	—	—	—	—	75.04	—	—	75.30	75.28	75.20

angestellt werden. Vor allen Dingen nämlich darf die schwefelsaure Lösung der gelben Substanz, welche mit Permanganat behandelt werden soll, nicht in ein Platingefäß gebracht werden, da sonst immer zu niedrige Zahlen resultieren, und zwar um so mehr, je größer — für eine gegebene Substanzmenge — das Flüssigkeitsvolumen, oder je größer die von der Flüssigkeit benutzte Metalloberfläche ist. Ich habe Porzellangefäße angewendet und ausgezeichnete Resultate erhalten, wenn ich, anstatt die Kaliumpermanganatlösung allmählich der schwefelsauren Lösung der Substanz zuzufügen, das Permanganat (nahezu die berechnete Menge) in das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser brachte, in diese Lösung ganz vorsichtig und langsam die Substanz fallen liefs und nach Beendigung der Reaktion noch so viel Permanganat zusetzte, dafs in der Flüssigkeit eine dauernde rosa Färbung entstand.

- I. 1.0346 g Substanz verloren bei 100° 0.0589 g
- II. 1.0729 g       "       "       "       "       0.0614 g.
- III. auf 0.1733 g wurden 15 ccm  $\frac{1}{20}$  Normal-Ammoniaklösung genommen.
- IV. auf 0.1833 g wurden 15.6 ccm  $\frac{1}{20}$  Normal-Ammoniaklösung genommen.
- V. 0.7362 g gaben 0.5525 g neutrales Kaliummolybdat.
- VI. 0.8914 g entfärbten 56.2 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Permanganatlösung.
- VII. 0.5803 g entwickelten 24.9 ccm Gas bei 9° und 657.5 mm Druck.
- VIII. 0.8930 g gaben 0.6706 g neutrales Kaliummolybdat, aus welchem 1.0618 g Silbermolybdat erhalten wurden.
- IX. 0.6311 g verloren bei 100° 0.0361 g und entwickelten im Vacuum 26.7 ccm Sauerstoff bei 11.1° und 667.2 mm Druck und hinterliessen einen Rückstand von 0.5629 g, aus welchem 0.7714 g  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  und 0.3482 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erhalten wurden.

Diese Zahlen führten zu folgender Formel:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Mittel
Mo = 96	30.38	—	—	—	(30.26)	—	—	(30.35)	31.20	30.60
O <sup>2</sup> = 32	10.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O = 16	5.07	—	—	—	—	5.04	5.14	—	5.10	5.09
Fl <sup>4</sup> = 76	24.05	—	—	24.66	24.25	—	—	—	—	24.45
K <sup>2</sup> = 78	24.68	—	—	—	—	—	—	—	24.73	—
H <sup>2</sup> O = 18	5.70	5.69	5.72	—	—	—	—	—	5.72	5.71
<hr/>										
$\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O} = 316$	100.00									
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ % = 75.35	—	—	—	—	75.04	—	—	75.30	75.28	75.20

Die Resultate des IX. Versuches können auch folgendermaßen dargestellt werden.

Gefunden		Berechnet für $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	5.72	5.70
O	5.10	5.07
$\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{KF}$	89.19	89.23
	<hr/> 100.01	<hr/> 100.00

und daraus geht die Genauigkeit der Analysen noch deutlicher hervor.

Das fluooxypermolybdänsaure Kalium widersteht nicht nur der Einwirkung des Wassers, aus welchem es, wie gesagt, unverändert auskrystallisiert, sondern wird nicht einmal von Fluorwasserstoffsäure zersetzt, selbst wenn letztere konzentriert angewandt wird; vielmehr löst es sich darin leichter als in Wasser, und diese Lösung zeigt eine intensiv gelbe Farbe, aus der sich Krystallblättchen absetzen, die hin und wieder eine Länge und Breite von mehreren Millimetern erreichen. Dieselben sind gelb, durchsichtig und stark glänzend, und besitzen dieselbe Zusammensetzung wie die Blättchen, welche man aus der wässerigen Lösung erhält.

Es ergab nämlich die Untersuchung folgendes:

0.3547 g dieser Krystalle verloren bei  $100^\circ$  0.0205 g und hinterließen beim Glühen 0.2667 g Rückstand.

Also in % ausgedrückt:		Berechnet für:
Gefunden		$\text{MoO}_3 \cdot \text{F}_2 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	5.77	5.70
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$	75.24	75.35

Die Untersuchung dieser Krystalle hatte der Prof. BUCCA die Liebenswürdigkeit zu übernehmen. Derselbe teilte mir folgendes Resultat mit:

„Monoklines System:

$$a : b : c = 1.23941 : 1 : 1.199282$$

$$\beta = 50^\circ 28'$$

Die beobachteten Formen sind [100] [001] [101] [110] [230]:

Das Pinacoïd ist oft sehr stark entwickelt und giebt alsdann dem Krystalle tafelhähnliches Aussehen. Die Flächen des Prismas [110] besitzen starken Glanz, dagegen sind die der Pinacoïde [101] und  $[\overline{101}]$  parallel nach der y-Axe gestreift.

Die Resultate des IX. Versuches können auch folgendermaßen dargestellt werden.

Gefunden		Berechnet für $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	5.72	5.70
O	5.10	5.07
$\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{KF}$	89.19	89.23
	<hr/> 100.01	<hr/> 100.00

und daraus geht die Genauigkeit der Analysen noch deutlicher hervor.

Das fluooxypermolybdänsaure Kalium widersteht nicht nur der Einwirkung des Wassers, aus welchem es, wie gesagt, unverändert auskrystallisiert, sondern wird nicht einmal von Fluorwasserstoffsäure zersetzt, selbst wenn letztere konzentriert angewandt wird; vielmehr löst es sich darin leichter als in Wasser, und diese Lösung zeigt eine intensiv gelbe Farbe, aus der sich Krystallblättchen absetzen, die hin und wieder eine Länge und Breite von mehreren Millimetern erreichen. Dieselben sind gelb, durchsichtig und stark glänzend, und besitzen dieselbe Zusammensetzung wie die Blättchen, welche man aus der wässerigen Lösung erhält.

Es ergab nämlich die Untersuchung folgendes:

0.3547 g dieser Krystalle verloren bei  $100^\circ$  0.0205 g und hinterließen beim Glühen 0.2667 g Rückstand.

Also in % ausgedrückt:		Berechnet für:
Gefunden		$\text{MoO}_3 \cdot \text{F}_2 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	5.77	5.70
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$	75.24	75.35

Die Untersuchung dieser Krystalle hatte der Prof. BUCCA die Liebenswürdigkeit zu übernehmen. Derselbe teilte mir folgendes Resultat mit:

„Monoklines System:

$$a : b : c = 1.23941 : 1 : 1.199282$$

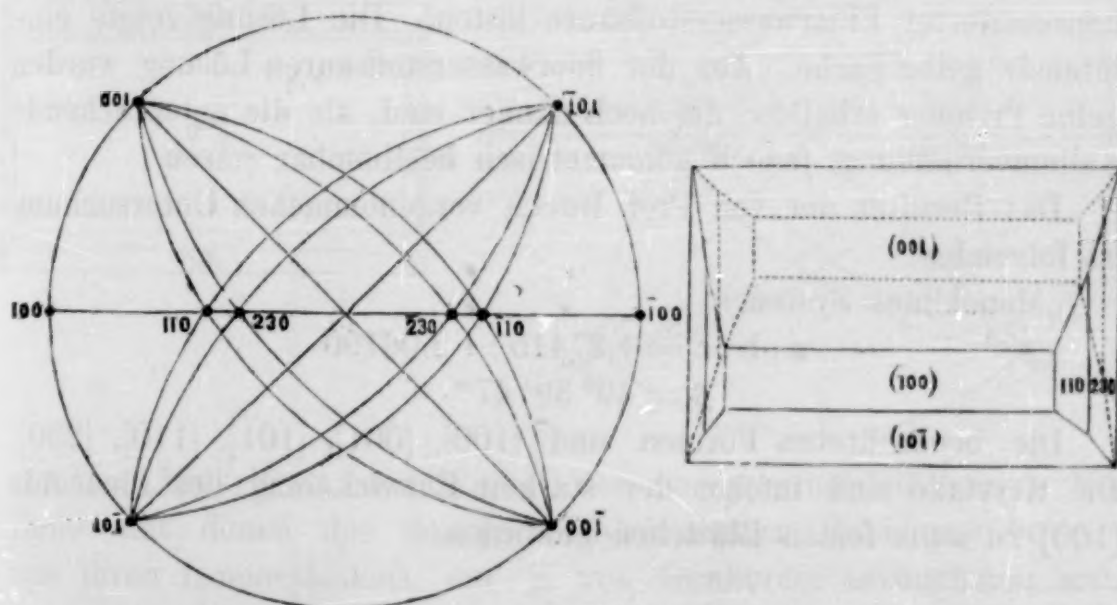
$$\beta = 50^\circ 28'$$

Die beobachteten Formen sind [100] [001] [101] [110] [230]:

Das Pinacoïd ist oft sehr stark entwickelt und giebt alsdann dem Krystalle tafelähnliches Aussehen. Die Flächen des Prismas [110] besitzen starken Glanz, dagegen sind die der Pinacoïde [101] und  $[\overline{101}]$  parallel nach der y-Axe gestreift.

Gemessen					
Flächen	n	Winkel		Im Mittel	Berechnet
(100) (110)	7	43° 32'	43° 45'	43° 42' 30"	*
(100) (101)	5	38° 26'	38° 30'	38° 27'	*
(100) (001)	4	50° 20'	50° 32'	50° 28'	*
(100) (230)	3	54° 45'	54° 59'	54° 54'	54° 41' 11"
(001) (110)	5	62° 35'	62° 45'	62° 38' 30"	62° 36' 18"
(101) (230)	3	62° 50'	63° 2'	62° 58'	62° 36' 18"
(001) (230)	2	68° 19'	68° 35'	68° 29'	68° 24' 43"
(101) (110)	2	55° 20'	55° 32'	55° 26'	55° 31' 13"

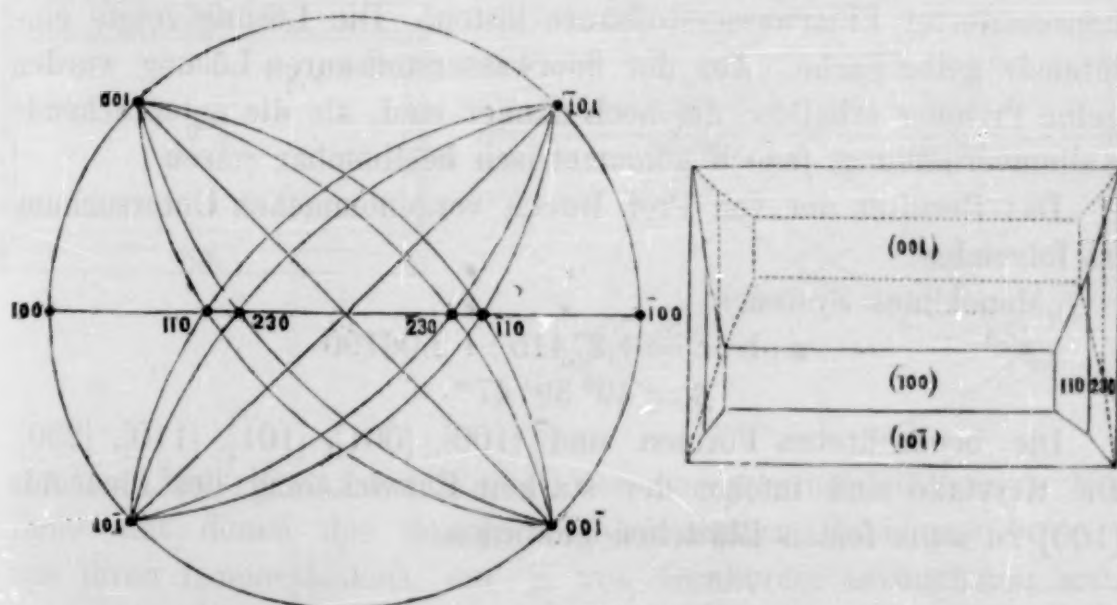
Die Substanz ist gelb, sehr durchsichtig, spaltet sich schwer nach dem Pinacoïd [100]. Die Ebene der optischen Axen ist parallel zu [010]. Eine optische Axe erscheint fast vollständig normal zu der Fläche [100]. Die spitze Bisektrix bleibt zwischen dem stumpfen Winkel  $\beta$  und bildet mit der Vertikalaxe einen Winkel von ca. 20°. <sup>4</sup>



Vergleicht man diese Krystalle mit den, allerdings trimetrischen des normalen  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , so fällt die Ähnlichkeit vieler Winkel auf, und orientiert man sich auf gleiche Weise, so findet man, daß sie geometrisch isomorph sind. Es ist dieses der erste Fall, in welchem der Isomorphismus zwischen normalen Verbindungen (von gewöhnlicher Sättigungsstufe) und den Verbindungen, welche dem Wasserstoffsuperoxyd entsprechen, nachgewiesen wurde, was um so mehr Aufmerksamkeit verdient, als wir durch die Untersuchungen von MAURO und SCACCHI wissen, daß das Fluooxysubmolybdat

Gemessen					
Flächen	n	Winkel		Im Mittel	Berechnet
(100) (110)	7	43° 32'	43° 45'	43° 42' 30"	*
(100) (101)	5	38° 26'	38° 30'	38° 27'	*
(100) (001)	4	50° 20'	50° 32'	50° 28'	*
(100) (230)	3	54° 45'	54° 59'	54° 54'	54° 41' 11"
(001) (110)	5	62° 35'	62° 45'	62° 38' 30"	62° 36' 18"
(101) (230)	3	62° 50'	63° 2'	62° 58'	62° 36' 18"
(001) (230)	2	68° 19'	68° 35'	68° 29'	68° 24' 43"
(101) (110)	2	55° 20'	55° 32'	55° 26'	55° 31' 13"

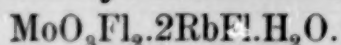
Die Substanz ist gelb, sehr durchsichtig, spaltet sich schwer nach dem Pinacoïd [100]. Die Ebene der optischen Axen ist parallel zu [010]. Eine optische Axe erscheint fast vollständig normal zu der Fläche [100]. Die spitze Bisektrix bleibt zwischen dem stumpfen Winkel  $\beta$  und bildet mit der Vertikalaxe einen Winkel von ca. 20°. <sup>4</sup>



Vergleicht man diese Krystalle mit den, allerdings trimetrischen des normalen  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , so fällt die Ähnlichkeit vieler Winkel auf, und orientiert man sich auf gleiche Weise, so findet man, daß sie geometrisch isomorph sind. Es ist dieses der erste Fall, in welchem der Isomorphismus zwischen normalen Verbindungen (von gewöhnlicher Sättigungsstufe) und den Verbindungen, welche dem Wasserstoffsuperoxyd entsprechen, nachgewiesen wurde, was um so mehr Aufmerksamkeit verdient, als wir durch die Untersuchungen von MAURO und SCACCHI wissen, daß das Fluooxysubmolybdat

$\text{MoOF}_3 \cdot 2\text{KFl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit dem normalen fluoxymolybdänsauren Kalium isomorph ist.

### Fluoxypermolybdänsaures Rubidium



Ich begann damit, mir eine kleine Quantität (etwa 20 g) Rubidiumchlorid zu reinigen, welches ich von der Firma TROMMSDORFF bezogen hatte, und erhielt zuletzt circa 11 g, welche bei der Analyse 110.7%  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  ergaben (berechnet für  $\text{RbCl}$  110.3). Davon nun machte ich mir eine Lösung in Wasserstoffhyperoxyd, welche ich in fluorwasserstoffsäure Lösung von Molybdänsäure gofs, und hielt hierbei das Verhältnis  $\text{Mo} : 2\text{Rb}$  inne.

Ich bekam eine Flüssigkeit von gelber Farbe, welche beim Verdampfen auf dem Wasserbade kleine, gelbe, spitze, meist gruppenweise angeordnete Krystalle<sup>1</sup> lieferte. Diese letzteren löste ich nun neuerdings in heifsem Wasserstoffsperoxyd, welches eine Spur Fluorwasserstoffsäure enthielt, und erhielt beim Abkühlen gelbe, glänzende, an der Luft unveränderliche Blättchen, die sich leicht in konzentrierter Fluorwasserstoffsäure lösten. Die Lösung zeigte eine intensiv gelbe Farbe. Aus der fluorwasserstoffsäuren Lösung wurden gelbe Prismen erhalten, die noch dünner sind, als die entsprechende Kaliumverbindung, jedoch goniometrisch bestimmbar waren.

Das Resultat der von Prof. BUCCA vorgenommenen Untersuchung ist folgendes:

„Monoklines System:

$$a : b : c = 1.27415 : 1 \ 2.06190$$

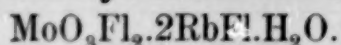
$$\beta = 49^\circ 39' 47''$$

Die beobachteten Formen sind  $[100]$ ,  $[001]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[110]$ ,  $[230]$ . Die Krystalle sind infolge der starken Entwicklung des Pinacoïds  $[100]$  zu ganz feinen Blättchen geworden.

<sup>1</sup> DELAFONTAINE beschreibt ein normales fluoxymolybdänsaures Rubidium, dem er irrtümlicherweise die Formel  $2\text{RbFl} \cdot \text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  giebt (*Arch. Sc. gen.* 30. 1867). Bei der Lektüre seiner Abhandlung findet man auch ohne weiteres, daß seine Rechnungen unrichtig sind, wie dies übrigens auch im Handbuch für anorganische Chemie von GMELIN KRAUT, Vol. II, 2. Pag. 216, bemerkt ist. Ich habe dieses Salz in Händen gehabt, und einige Analysen, die ich damit anstellte, führten mich zu einer Formel, die von derjenigen DELAFONTAINES sehr verschieden ist. Doch kann ich mich hierüber nicht weiter aussprechen, da ich sonst in das Untersuchungsgebiet des Prof. MAURO eingreifen würde, der bei seinen äußerst interessanten Studien über Fluoroxyverbindungen des Molybdäns schon Gelegenheit hatte, andere Arbeiten DELAFONTAINES über Molybdänoxyfluoride zu wiederholen und zu berichtigen. (*Gazz. chim.* 18, 120).

$\text{MoOF}_3 \cdot 2\text{KFl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit dem normalen fluoxymolybdänsauren Kalium isomorph ist.

### Fluoxypermolybdänsaures Rubidium



Ich begann damit, mir eine kleine Quantität (etwa 20 g) Rubidiumchlorid zu reinigen, welches ich von der Firma TROMMSDORFF bezogen hatte, und erhielt zuletzt circa 11 g, welche bei der Analyse 110.7%  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  ergaben (berechnet für  $\text{RbCl}$  110.3). Davon nun machte ich mir eine Lösung in Wasserstoffhyperoxyd, welche ich in fluorwasserstoffsäure Lösung von Molybdänsäure gofs, und hielt hierbei das Verhältnis  $\text{Mo} : 2\text{Rb}$  inne.

Ich bekam eine Flüssigkeit von gelber Farbe, welche beim Verdampfen auf dem Wasserbade kleine, gelbe, spitze, meist gruppenweise angeordnete Krystalle<sup>1</sup> lieferte. Diese letzteren löste ich nun neuerdings in heifsem Wasserstoffsuperoxyd, welches eine Spur Fluorwasserstoffsäure enthielt, und erhielt beim Abkühlen gelbe, glänzende, an der Luft unveränderliche Blättchen, die sich leicht in konzentrierter Fluorwasserstoffsäure lösten. Die Lösung zeigte eine intensiv gelbe Farbe. Aus der fluorwasserstoffsäuren Lösung wurden gelbe Prismen erhalten, die noch dünner sind, als die entsprechende Kaliumverbindung, jedoch goniometrisch bestimmbar waren.

Das Resultat der von Prof. BUCCA vorgenommenen Untersuchung ist folgendes:

„Monoklines System:

$$a : b : c = 1.27415 : 1 \ 2.06190$$

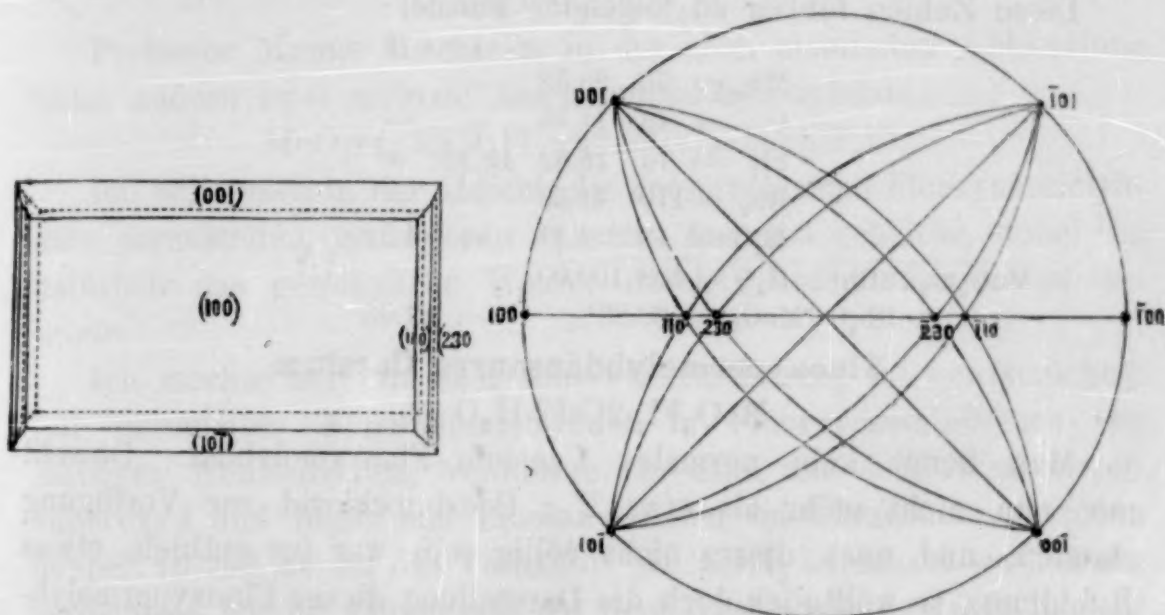
$$\beta = 49^\circ 39' 47''$$

Die beobachteten Formen sind  $[100]$ ,  $[001]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[110]$ ,  $[230]$ . Die Krystalle sind infolge der starken Entwicklung des Pinacoïds  $[100]$  zu ganz feinen Blättchen geworden.

<sup>1</sup> DELAFONTAINE beschreibt ein normales fluoxymolybdänsaures Rubidium, dem er irrtümlicherweise die Formel  $2\text{RbFl} \cdot \text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  giebt (*Arch. Sc. gen.* 30. 1867). Bei der Lektüre seiner Abhandlung findet man auch ohne weiteres, daß seine Rechnungen unrichtig sind, wie dies übrigens auch im Handbuch für anorganische Chemie von GMELIN KRAUT, Vol. II, 2. Pag. 216, bemerkt ist. Ich habe dieses Salz in Händen gehabt, und einige Analysen, die ich damit anstellte, führten mich zu einer Formel, die von derjenigen DELAFONTAINES sehr verschieden ist. Doch kann ich mich hierüber nicht weiter aussprechen, da ich sonst in das Untersuchungsgebiet des Prof. MAURO eingreifen würde, der bei seinen äußerst interessanten Studien über Fluoroxyverbindungen des Molybdäns schon Gelegenheit hatte, andere Arbeiten DELAFONTAINES über Molybdänoxyfluoride zu wiederholen und zu berichtigen. (*Gazz. chim.* 18, 120).

Flächen	Gemessen			Berechnet
	n	Winkel	im Mittel	
(100) (110)	4	44° 6' 44° 15'	44° 9' 49"	*
(100) (101)	3	37° 47' 38° 14'	38° 8'	*
(100) (001)	2	49° 47' 50° 3'	49° 59'	49° 39' 47"
(100) (230)	3	55° 25' 55° 45'	55° 32'	*
(001) (230)	3	68° 20' 68° 50'	68° 43'	68° 30' 49"

Die Krystalle sind gelb, vollständig durchscheinend, aber ihre Kleinheit gestattete keine andre Beobachtung, als die Konstatierung einer der optischen Axen, die fast normal zu (100) verläuft, wie beim Kaliumsalze.



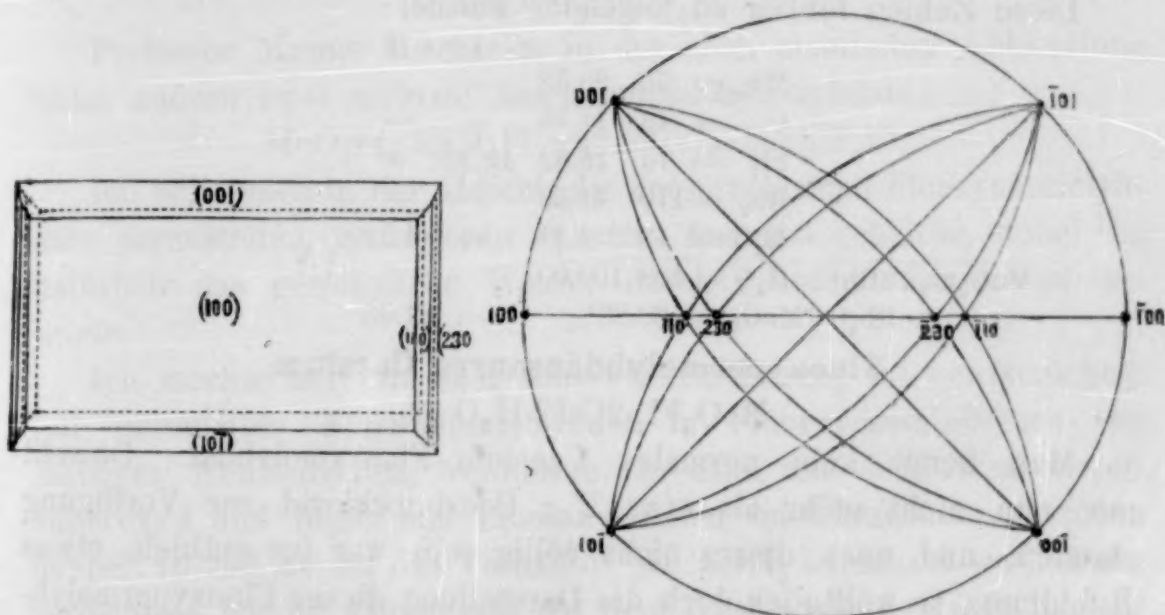
Die Ähnlichkeit der Winkel des fluoxypermolybdänsauren Kaliums mit denen des fluoxypermolybdänsauren Rubidiums beweist uns ihren Isomorphismus, der ja von vornherein anzunehmen war, wenn man die chemische Natur dieser beiden Verbindungen berücksichtigt.“

Dieses Fluoxysalz löst sich in kaltem Wasser etwas reichlicher als die entsprechende Kaliumverbindung. Die heifs gesättigte Lösung zeigt eine tief dunkelgelbe Farbe und beim Abkühlen scheiden sich Krystalle in grosser Menge ab; mit Schwefelsäure angesäuert reduziert sie energisch Kaliumpermanganatlösung unter Entwicklung von Sauerstoff.

Das zwischen Filtrierpapier getrocknete Salz entwickelt bei 100° Wasserdampf von neutraler Reaktion, wobei es seine gelbe Farbe

Flächen	Gemessen			Berechnet
	n	Winkel	im Mittel	
(100) (110)	4	44° 6' 44° 15'	44° 9' 49"	*
(100) (101)	3	37° 47' 38° 14'	38° 8'	*
(100) (001)	2	49° 47' 50° 3'	49° 59'	49° 39' 47"
(100) (230)	3	55° 25' 55° 45'	55° 32'	*
(001) (230)	3	68° 20' 68° 50'	68° 43'	68° 30' 49"

Die Krystalle sind gelb, vollständig durchscheinend, aber ihre Kleinheit gestattete keine andre Beobachtung, als die Konstatierung einer der optischen Axen, die fast normal zu (100) verläuft, wie beim Kaliumsalze.



Die Ähnlichkeit der Winkel des fluoxypermolybdänsauren Kaliums mit denen des fluoxypermolybdänsauren Rubidiums beweist uns ihren Isomorphismus, der ja von vornherein anzunehmen war, wenn man die chemische Natur dieser beiden Verbindungen berücksichtigt.“

Dieses Fluoxysalz löst sich in kaltem Wasser etwas reichlicher als die entsprechende Kaliumverbindung. Die heifs gesättigte Lösung zeigt eine tief dunkelgelbe Farbe und beim Abkühlen scheiden sich Krystalle in grosser Menge ab; mit Schwefelsäure angesäuert reduziert sie energisch Kaliumpermanganatlösung unter Entwicklung von Sauerstoff.

Das zwischen Filtrierpapier getrocknete Salz entwickelt bei 100° Wasserdampf von neutraler Reaktion, wobei es seine gelbe Farbe

behält. Bei höherer Temperatur (über 150°) beginnt es Sauerstoff zu verlieren und sich allmählich zu entfärben. Die entfärbte Substanz verwandelt sich beim Glühen an der Luft in neutrales Rubidiummolybdat. Die Art, wie dieses Salz entsteht, sowie der obenerwähnte Isomorphismus mit dem fluoxypermolybdänsauren Kalium veranlaßten mich, die Analyse auf wenige Bestimmungen zu beschränken, die nur den Zweck hatten, mich von der Reinheit der Substanz zu überzeugen. Ich bestimmte Fluor nach der Methode von PENFIELD, ferner Wasser und Glührückstand:

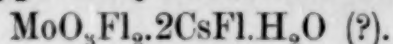
I. Auf 0.3973 g Substanz kamen 26.8 ccm  $\frac{1}{20}$  Normal-Kalilauge zur Verwendung.

II. 1.1346 g des Salzes verloren bei 100° 0.0490 g und gaben beim Glühen einen Rückstand von 0.9194 g.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

		I	II
Mo	= 96	23.52	—
O <sub>3</sub>	= 48	11.76	—
Fl <sub>4</sub>	= 76	18.62	19.22
Rb <sub>2</sub>	= 170	41.69	—
H <sub>2</sub> O	= 18	4.41	4.32
<hr/> MoO <sub>3</sub> Fl <sub>2</sub> · 2RbFl · H <sub>2</sub> O		= 408	100.00
Rb <sub>2</sub> O · MoO <sub>3</sub>		= 80.88%	— 81.03

### Fluoxypermolybdänsaures Caesium



Man kennt kein normales Caesium-Fluoxymolybdat. Obwohl mir nun nicht mehr als etwa 2 g Caesiumchlorid zur Verfügung standen, und auch dieses nicht völlig rein war (es enthielt etwas Rubidium), so wollte ich doch die Darstellung dieses Fluoxypermolybdates versuchen, dessen Formel ich ja durch wenige Bestimmungen nach Analogie hätte feststellen können. Ich verfuhr auf dieselbe Weise wie beim fluoxypermolybdänsauren Rubidium und erhielt eine Verbindung von gelber Farbe, die aus Wasserstoffsperoxyd krystallisiert, in gelben Blättchen erschien, die jedoch nicht so gut entwickelt waren, als die der entsprechenden Kalium- und Rubidiumverbindungen.

Beim Fraktionieren erhielt ich zwei Portionen, von welchen die zweite homogener erschien und 0.6614 g wog: bei 100° hatte ich einen Verlust von 0.0219 g zu konstatieren, und beim Glühen erhielt ich einen Rückstand von 0.5512 g, also:

	gefunden	berechnet für MoO <sub>3</sub> Fl <sub>2</sub> · 2CsFl · H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	3.3	3.5
Cs <sub>2</sub> O · MoO <sub>3</sub>	83.3	84.4

behält. Bei höherer Temperatur (über 150°) beginnt es Sauerstoff zu verlieren und sich allmählich zu entfärben. Die entfärbte Substanz verwandelt sich beim Glühen an der Luft in neutrales Rubidiummolybdat. Die Art, wie dieses Salz entsteht, sowie der obenerwähnte Isomorphismus mit dem fluoxypermolybdänsauren Kalium veranlaßten mich, die Analyse auf wenige Bestimmungen zu beschränken, die nur den Zweck hatten, mich von der Reinheit der Substanz zu überzeugen. Ich bestimmte Fluor nach der Methode von PENFIELD, ferner Wasser und Glührückstand:

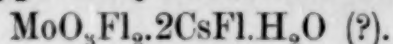
I. Auf 0.3973 g Substanz kamen 26.8 ccm  $\frac{1}{20}$  Normal-Kalilauge zur Verwendung.

II. 1.1346 g des Salzes verloren bei 100° 0.0490 g und gaben beim Glühen einen Rückstand von 0.9194 g.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

		I	II
Mo	= 96	23.52	—
O <sub>3</sub>	= 48	11.76	—
Fl <sub>4</sub>	= 76	18.62	19.22
Rb <sub>2</sub>	= 170	41.69	—
H <sub>2</sub> O	= 18	4.41	4.32
<hr/> MoO <sub>3</sub> Fl <sub>2</sub> · 2RbFl · H <sub>2</sub> O		= 408	100.00
Rb <sub>2</sub> O · MoO <sub>3</sub>		= 80.88%	— 81.03

### Fluoxypermolybdänsaures Caesium



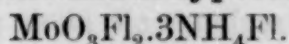
Man kennt kein normales Caesium-Fluoxymolybdat. Obwohl mir nun nicht mehr als etwa 2 g Caesiumchlorid zur Verfügung standen, und auch dieses nicht völlig rein war (es enthielt etwas Rubidium), so wollte ich doch die Darstellung dieses Fluoxypermolybdates versuchen, dessen Formel ich ja durch wenige Bestimmungen nach Analogie hätte feststellen können. Ich verfuhr auf dieselbe Weise wie beim fluoxypermolybdänsauren Rubidium und erhielt eine Verbindung von gelber Farbe, die aus Wasserstoffsperoxyd krystallisiert, in gelben Blättchen erschien, die jedoch nicht so gut entwickelt waren, als die der entsprechenden Kalium- und Rubidiumverbindungen.

Beim Fraktionieren erhielt ich zwei Portionen, von welchen die zweite homogener erschien und 0.6614 g wog: bei 100° hatte ich einen Verlust von 0.0219 g zu konstatieren, und beim Glühen erhielt ich einen Rückstand von 0.5512 g, also:

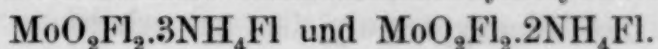
	gefunden	berechnet für MoO <sub>3</sub> Fl <sub>2</sub> · 2CsFl · H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	3.3	3.5
Cs <sub>2</sub> O · MoO <sub>3</sub>	83.3	84.4

Die Bestimmung des Molybdäns im Rückstand, welche in der Form von  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  vorgenommen, und die des Caesiums, das als  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  bestimmt wurde, ergab 20.71 % Mo, 51.9 Cs (berechnet 19.0 Mo, und 52.7 Cs). In der andern Portion, die weniger rein war, bestimmte ich den Gehalt an Wasser, Fluor, Caesium und Molybdän und konstatierte, dafs es in schwefelsaurer Lösung energisch Kaliumpermanganat reduzierte. Mit Rücksicht darauf, dafs ich von dieser Verbindung nur eine einzige Reihe von Bestimmungen besafs, und vor allem deshalb, weil es mir wegen Mangels an Material nicht gelungen war, sie in völlig homogener und gut ausgeprägter Form zu erhalten, hielt ich es für angezeigt, ein Fragezeichen hinter die Formel zu setzen.

### **Triammoniumfluoxypermolybdat**



Professor MAURO beschreibt in der oben erwähnten Abhandlung unter andern zwei normale Ammoniumfluoxymolybdate:



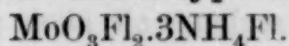
Ich habe mich in der Absicht, die entsprechenden Fluoxypermolybdate darzustellen, ganz genau an seine Angaben gehalten, wobei ich natürlich das gewöhnliche Wasser durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzte.

Ich machte mir eine sehr konzentrierte Lösung von gewöhnlichem gut gereinigten Ammoniummolybdat in Fluorwasserstoffsäure von mässiger Konzentration, verdünnte sie dann mit 4 % Wasserstoffsuperoxyd und fügte nun Fluorammonium im Überschufs zu (etwa doppelt so viel, als für das Verhältnis  $\text{Mo} : 3\text{NH}_4$  berechnet war). Dann verdampfte ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbad, das jedoch nicht kochte, unter zeitweiligem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Nachdem dieselbe so weit eingengt war, dafs sie beim Erkalten auf dem Platinspatel Spuren von Krystallisation zeigte, wurde sie filtriert und sich selbst überlassen. Es setzten sich feine, zuweilen fast nadel förmige, gelbe, stark glänzende, zerbrechliche Prismen ab, vielfach untermischt mit solchen, die dadurch, dafs sie fast tafelförmige Gestalt zeigten und viel voluminöser waren, von ersteren verschieden erschienen.

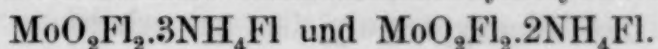
Ich glaubte anfangs, zwei verschiedene Verbindungen erhalten zu haben, aber die Analyse der spitzen, wie anderseits die der tafelförmigen Krystalle, welche sich leicht trennen liessen, zeigte mir, dafs ich Körper von absolut gleicher Zusammensetzung vor mir hatte, welch' letzere der Formel  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$  entsprach. Ich

Die Bestimmung des Molybdäns im Rückstand, welche in der Form von  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  vorgenommen, und die des Caesiums, das als  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  bestimmt wurde, ergab 20.71 % Mo, 51.9 Cs (berechnet 19.0 Mo, und 52.7 Cs). In der andern Portion, die weniger rein war, bestimmte ich den Gehalt an Wasser, Fluor, Caesium und Molybdän und konstatierte, dafs es in schwefelsaurer Lösung energisch Kaliumpermanganat reduzierte. Mit Rücksicht darauf, dafs ich von dieser Verbindung nur eine einzige Reihe von Bestimmungen besafs, und vor allem deshalb, weil es mir wegen Mangels an Material nicht gelungen war, sie in völlig homogener und gut ausgeprägter Form zu erhalten, hielt ich es für angezeigt, ein Fragezeichen hinter die Formel zu setzen.

### **Triammoniumfluoxypermolybdat**



Professor MAURO beschreibt in der oben erwähnten Abhandlung unter andern zwei normale Ammoniumfluoxymolybdate:



Ich habe mich in der Absicht, die entsprechenden Fluoxypermolybdate darzustellen, ganz genau an seine Angaben gehalten, wobei ich natürlich das gewöhnliche Wasser durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzte.

Ich machte mir eine sehr konzentrierte Lösung von gewöhnlichem gut gereinigten Ammoniummolybdat in Fluorwasserstoffsäure von mässiger Konzentration, verdünnte sie dann mit 4 % Wasserstoffsuperoxyd und fügte nun Fluorammonium im Überschufs zu (etwa doppelt so viel, als für das Verhältnis  $\text{Mo} : 3\text{NH}_4$  berechnet war). Dann verdampfte ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbad, das jedoch nicht kochte, unter zeitweiligem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Nachdem dieselbe so weit eingengt war, dafs sie beim Erkalten auf dem Platinspatel Spuren von Krystallisation zeigte, wurde sie filtriert und sich selbst überlassen. Es setzten sich feine, zuweilen fast nadel förmige, gelbe, stark glänzende, zerbrechliche Prismen ab, vielfach untermischt mit solchen, die dadurch, dafs sie fast tafelförmige Gestalt zeigten und viel voluminöser waren, von ersteren verschieden erschienen.

Ich glaubte anfangs, zwei verschiedene Verbindungen erhalten zu haben, aber die Analyse der spitzen, wie anderseits die der tafelförmigen Krystalle, welche sich leicht trennen liessen, zeigte mir, dafs ich Körper von absolut gleicher Zusammensetzung vor mir hatte, welch' letzere der Formel  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$  entsprach. Ich

habe beobachtet, daß die spitzen Krystalle sich besonders dann bilden, wenn man eine sehr konzentrierte Lösung der Verbindung rasch zur Abkühlung bringt, oder wenn man jene dünne Flüssigkeitsschicht, die beim Herausziehen der Lösung an der Platinschale adhärirt, rasch verdampfen läßt. Die mehr voluminösen und zuweilen tafelförmigen Prismen entstehen hingegen mit Vorliebe dann, wenn größere Flüssigkeitsmengen langsamer Verdunstung unterworfen werden. Ich wollte auch versuchen, die beiden von Professor MAURO erhaltenen Fluorsalze mit Wasserstoffsuperoxyd zu behandeln, und bekam nach seinen Vorschriften das normale Triammoniumfluoxymolybdat in sehr reinem Zustande, denn es gab 34.5 % Molybdän (berechnet für  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$  — 34.6). Mit Wasserstoffsuperoxyd erhielt ich damit eine gelbe Substanz, von ähnlichem Aussehen wie die oben beschriebene, mit welcher sie auch gleiche Zusammensetzung hatte. Und selbst eine Lösung von mehr als 100 g der Substanz gab bei succesiver Fraktionierung kein anderes Resultat. Ich versuchte ferner, das Fluoxypermolybdat zu erhalten, welches dem  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  entspräche, welches Professor MAURO darstellte, indem er die Verbindung  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  in mit Fluorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser löste. Ich löste also diese letztere Verbindung in Wasserstoffsuperoxyd, das ich mit Fluorwasserstoffsäure angesäuert hatte, und erhielt beim Verdampfen gelbe Krystalle, welche die gleiche Zusammensetzung hatten, wie die oben beschriebenen. Ich behalte mir vor, die Verbindungen zu untersuchen, welche sich zuletzt aus der Flüssigkeit abscheiden, wenn man dieselbe freiwilliger langsamer Verdunstung überläßt, da jetzt in der warmen Jahreszeit die Lösungen sich nicht vollständig unzersetzt aufbewahren lassen. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß unter gewissen Bedingungen das Fluoxypermolybdat  $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  entstehen könne; ich betone nur, daß es sich unter den von mir angeführten Bedingungen nicht bildet. Und dieselbe Schwierigkeit, der wir beim Molybdän begegnen, habe ich schon beim Titan gefunden. Es ist in der That sehr leicht, das Triammoniumfluoxypertitanat<sup>1</sup> darzustellen, während es sowohl beim Sättigen einer Lösung, welche die Elemente der Fluoxypertitansäure ( $\text{TiO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{HF}$ ) enthielt, mit Ammoniak, als auch bei der Behandlung der Verbindung  $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  mit Wasserstoffsuperoxyd, wie ich sie mehrmals vorgenommen habe,

<sup>1</sup> Gazz. chim. 14. 39; 17. 484.

habe beobachtet, daß die spitzen Krystalle sich besonders dann bilden, wenn man eine sehr konzentrierte Lösung der Verbindung rasch zur Abkühlung bringt, oder wenn man jene dünne Flüssigkeitsschicht, die beim Herausziehen der Lösung an der Platinschale adhärirt, rasch verdampfen läßt. Die mehr voluminösen und zuweilen tafelförmigen Prismen entstehen hingegen mit Vorliebe dann, wenn größere Flüssigkeitsmengen langsamer Verdunstung unterworfen werden. Ich wollte auch versuchen, die beiden von Professor MAURO erhaltenen Fluorsalze mit Wasserstoffsuperoxyd zu behandeln, und bekam nach seinen Vorschriften das normale Triammoniumfluoxymolybdat in sehr reinem Zustande, denn es gab 34.5 % Molybdän (berechnet für  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$  — 34.6). Mit Wasserstoffsuperoxyd erhielt ich damit eine gelbe Substanz, von ähnlichem Aussehen wie die oben beschriebene, mit welcher sie auch gleiche Zusammensetzung hatte. Und selbst eine Lösung von mehr als 100 g der Substanz gab bei succesiver Fraktionierung kein anderes Resultat. Ich versuchte ferner, das Fluoxypermolybdat zu erhalten, welches dem  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  entspräche, welches Professor MAURO darstellte, indem er die Verbindung  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  in mit Fluorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser löste. Ich löste also diese letztere Verbindung in Wasserstoffsuperoxyd, das ich mit Fluorwasserstoffsäure angesäuert hatte, und erhielt beim Verdampfen gelbe Krystalle, welche die gleiche Zusammensetzung hatten, wie die oben beschriebenen. Ich behalte mir vor, die Verbindungen zu untersuchen, welche sich zuletzt aus der Flüssigkeit abscheiden, wenn man dieselbe freiwilliger langsamer Verdunstung überläßt, da jetzt in der warmen Jahreszeit die Lösungen sich nicht vollständig unzersetzt aufbewahren lassen. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß unter gewissen Bedingungen das Fluoxypermolybdat  $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  entstehen könne; ich betone nur, daß es sich unter den von mir angeführten Bedingungen nicht bildet. Und dieselbe Schwierigkeit, der wir beim Molybdän begegnen, habe ich schon beim Titan gefunden. Es ist in der That sehr leicht, das Triammoniumfluoxypertitanat<sup>1</sup> darzustellen, während es sowohl beim Sättigen einer Lösung, welche die Elemente der Fluoxypertitansäure ( $\text{TiO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{HF}$ ) enthielt, mit Ammoniak, als auch bei der Behandlung der Verbindung  $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  mit Wasserstoffsuperoxyd, wie ich sie mehrmals vorgenommen habe,

<sup>1</sup> Gazz. chim. 14. 39; 17. 484.

auf keine Weise gelingen wollte, sichere Zeichen der Anwesenheit des entsprechenden Ammoniumfluoxypertitanates zu erhalten.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Ammoniumfluoxypermolybdat stellt mehr oder weniger stark entwickelte Prismen dar, die goniometrisch schwer zu bestimmen waren, da sie gestreift sind, und mehr noch deshalb, weil sie bei Berührung mit der Luft leicht trübe werden, obwohl sie, unmittelbar nachdem man sie aus der Flüssigkeit genommen, starken Glanz besitzen. Diese Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, wobei sie eine starke Temperaturerniedrigung erzeugen. Die Lösungen, welche tief dunkelgelbe Färbung zeigen, zersetzen sich im Platingefäß langsam unter Entwicklung von Sauerstoff, der um so reichlicher entweicht, je heißer die Lösung ist. Es ist bemerkenswert, daß die Lösung, wenn man sie mit einem Überschuß von Ammoniumfluorid behandelt, einen weißen Niederschlag von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  giebt und sich etwas entfärbt. Das feste Triammoniumfluoxypermolybdat erleidet bei gewöhnlicher Temperatur keinen Gewichtsverlust, auch bei  $100^\circ$  ist keine nennenswerte Veränderung wahrzunehmen; weiter erhitzt, wird es weiß und hinterläßt beim fortgesetzten Erhitzen im Luftbad einen weißen Rückstand von Molybdänsäureanhydrid. Diese Zersetzung geht noch schneller vor sich, wenn man Salpetersäure zusetzt. Nimmt man die Erhitzung zu schnell vor, so erhält man ein weißes Sublimat, in welchem man auch Molybdän findet. Bei der qualitativen Analyse findet man in dieser Verbindung Molybdän, Ammoniak, Fluor und Sauerstoff in der Form, in welcher er sich im Wasserstoffsuperoxyd findet. Die quantitative Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß Molybdän durch Glühen bestimmt wurde, Ammoniak durch Kalilauge in Freiheit gesetzt und dann als Ammoniumchlorid gewogen, sowie volumetrisch bestimmt und der Gehalt an Fluor nach der PENFIELDschen Methode und der an aktiven Sauerstoff durch Kaliumpermanganat ermittelt wurde.

- I. 0.6140 g gaben 0.3016 g Molybdänsäureanhydrid.
- II. 0.4174 g gaben 0.2065 g Molybdänsäureanhydrid. (Das erhaltene Produkt  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  wurde in mit Fluorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser gelöst.)
- III. 0.7580 g gaben so viel Ammoniak als nötig war, um 7.86 ccm Normalsalzsäure zu sättigen.
- IV. 0.7634 g gaben soviel Ammoniak, als nötig war, um 7.88 ccm Normalsalzsäure zu sättigen.
- V. 0.5568 g gaben 0.3126 g Ammoniumchlorid.

auf keine Weise gelingen wollte, sichere Zeichen der Anwesenheit des entsprechenden Ammoniumfluoxypertitanates zu erhalten.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Ammoniumfluoxypermolybdat stellt mehr oder weniger stark entwickelte Prismen dar, die goniometrisch schwer zu bestimmen waren, da sie gestreift sind, und mehr noch deshalb, weil sie bei Berührung mit der Luft leicht trübe werden, obwohl sie, unmittelbar nachdem man sie aus der Flüssigkeit genommen, starken Glanz besitzen. Diese Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, wobei sie eine starke Temperaturerniedrigung erzeugen. Die Lösungen, welche tief dunkelgelbe Färbung zeigen, zersetzen sich im Platingefäß langsam unter Entwicklung von Sauerstoff, der um so reichlicher entweicht, je heißer die Lösung ist. Es ist bemerkenswert, daß die Lösung, wenn man sie mit einem Überschuß von Ammoniumfluorid behandelt, einen weißen Niederschlag von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  giebt und sich etwas entfärbt. Das feste Triammoniumfluoxypermolybdat erleidet bei gewöhnlicher Temperatur keinen Gewichtsverlust, auch bei  $100^\circ$  ist keine nennenswerte Veränderung wahrzunehmen; weiter erhitzt, wird es weiß und hinterläßt beim fortgesetzten Erhitzen im Luftbad einen weißen Rückstand von Molybdänsäureanhydrid. Diese Zersetzung geht noch schneller vor sich, wenn man Salpetersäure zusetzt. Nimmt man die Erhitzung zu schnell vor, so erhält man ein weißes Sublimat, in welchem man auch Molybdän findet. Bei der qualitativen Analyse findet man in dieser Verbindung Molybdän, Ammoniak, Fluor und Sauerstoff in der Form, in welcher er sich im Wasserstoffsuperoxyd findet. Die quantitative Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß Molybdän durch Glühen bestimmt wurde, Ammoniak durch Kalilauge in Freiheit gesetzt und dann als Ammoniumchlorid gewogen, sowie volumetrisch bestimmt und der Gehalt an Fluor nach der PENFIELDschen Methode und der an aktiven Sauerstoff durch Kaliumpermanganat ermittelt wurde.

- I. 0.6140 g gaben 0.3016 g Molybdänsäureanhydrid.
- II. 0.4174 g gaben 0.2065 g Molybdänsäureanhydrid. (Das erhaltene Produkt  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  wurde in mit Fluorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser gelöst.)
- III. 0.7580 g gaben so viel Ammoniak als nötig war, um 7.86 ccm Normalsalzsäure zu sättigen.
- IV. 0.7634 g gaben soviel Ammoniak, als nötig war, um 7.88 ccm Normalsalzsäure zu sättigen.
- V. 0.5568 g gaben 0.3126 g Ammoniumchlorid.

- VI. 0.4488 g gaben soviel Ammoniak, als zur Sättigung von 4.53 ccm Normalsalzsäure erforderlich war.  
 VII. Auf 0.2132 g wurden 24.6  $\frac{1}{20}$  Normalkalilauge verwendet.  
 VIII. 0.8722 g entfärbten 24.6 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalpermanganatlösung.  
 Diese Zahlen führen zu der Formel:  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ .

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Mittel
Mo=	96	32.76	32.74	32.90	—	—	—	—	—	32.81
O <sub>2</sub> =	32	10.92	—	—	—	—	—	—	—	—
O=	16	5.46	—	—	—	—	—	—	5.05	5.05
Fl <sub>2</sub> =	95	32.42	—	—	—	—	—	32.88	—	32.88
3NH <sub>4</sub> =	54	18.44	—	—	18.66	18.58	18.88	18.16	—	18.57
<hr/>		<hr/>								
MoO <sub>3</sub> Fl <sub>2</sub> · 3NH <sub>4</sub> Fl=	293	100.00								
MoO <sub>3</sub> % =	49.17	49.12	49.47	—	—	—	—	—	—	49.29

Roma, R. Universita, Istituto chimico.

- VI. 0.4488 g gaben soviel Ammoniak, als zur Sättigung von 4.53 ccm Normalsalzsäure erforderlich war.  
 VII. Auf 0.2132 g wurden 24.6  $\frac{1}{20}$  Normalkalilauge verwendet.  
 VIII. 0.8722 g entfärbten 24.6 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalpermanganatlösung.  
 Diese Zahlen führen zu der Formel:  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ .

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Mittel
Mo=	96	32.76	32.74	32.90	—	—	—	—	—	32.81
O <sub>2</sub> =	32	10.92	—	—	—	—	—	—	—	—
O=	16	5.46	—	—	—	—	—	—	5.05	5.05
Fl <sub>2</sub> =	95	32.42	—	—	—	—	—	32.88	—	32.88
3NH <sub>4</sub> =	54	18.44	—	—	18.66	18.58	18.88	18.16	—	18.57
<hr/> MoO <sub>3</sub> Fl <sub>2</sub> · 3NH <sub>4</sub> Fl=293		100.00								
MoO <sub>3</sub> % =	49.17	49.12	49.47	—	—	—	—	—	—	49.29

Roma, R. Universita, Istituto chimico.

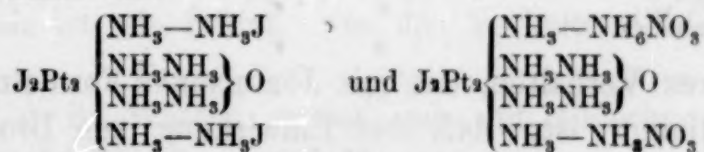
# Über einige ammoniakalische Platinverbindungen.

Von

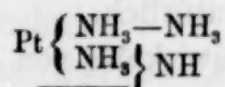
OSKAR CARLGREN und P. T. CLEVE.<sup>1</sup>

Mit zwei Figuren im Text.

Nach CLEVES Untersuchungen der ammoniakalischen Platinverbindungen<sup>2</sup> wirkt Ammoniak auf die Jodoplatin-diaminverbindungen ein und giebt eigentümliche Produkte, welche CLEVE als anhydrobasische Salze von Diplatindiamin betrachtete. Das Jodid  $J_2Pt \left\{ \begin{smallmatrix} (NH_3)_2J \\ (NH_3)_2J \end{smallmatrix} \right.$  giebt somit durch Einwirkung von Ammoniak eine Verbindung der empirischen Zusammensetzung  $Pt_2J_4N_8H_{22}$  (oder  $H_{24}$ ) O und das Jodonitrat ein Produkt  $Pt_2J_2N_8H_{22}$  (oder  $H_{24}$ ) O  $(NO_3)_2$ . CLEVE hat diese Verbindungen später ausführlich untersucht.<sup>3</sup> Er fand, daß das Jodid mit Salpetersäure das Nitrit-Nitrat  $\left. \begin{smallmatrix} J \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right\} Pt \left\{ \begin{smallmatrix} NH_3-NH_2NO_2 \\ NH_3-NH_2NO_2 \end{smallmatrix} \right.$  giebt. Das Nitrat  $Pt_2J_2N_8H_{24}O(NO_3)_2$  gab mit Salpetersäure ein Salz  $Pt_2J_2(NH_3)_8(NO_3)_4$ , welches mit Ammoniak das ursprüngliche Salz regenerierte. Das Jodonitrat  $Pt_2J_2(NH_3)_8O(NO_3)_2$  gab mit Silbernitrat jodfreies  $Pt_2(OH)_2(NH_3)_8(NO_3)_4$ , woraus mit Salpetersäure das neutrale Nitrat  $Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_6 + 2H_2O$  erhalten wurde. Das letzte Salz wurde als  $Pt_2 \left\{ \begin{smallmatrix} (NO_3)_2 \\ (NH_3-NH_2)_4(NO_3)_4 \end{smallmatrix} \right.$  betrachtet<sup>4</sup> und die ursprünglichen jodhaltigen Salze als:



Nachher hat JÖRGENSEN<sup>5</sup> die Ansicht ausgesprochen, daß diese Verbindungen nicht Diplatinverbindungen, sondern Salze des zweiwertigen Radikales:



sind.

<sup>1</sup> Diese Untersuchung ist auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung von Herrn CARLGREN ausgeführt. Herr CARLGREN hat darüber in *Oversigt of K. svenska Vet. Akad. Förh.* 47. Nr. 6 eine Abhandlung in schwedischer Sprache veröffentlicht, welche von mir umgearbeitet und deutsch geschrieben ist.

P. T. CLEVE.

<sup>2</sup> *Om amm. platinaforeningar*, 50 u. 90 (1886), *Upsala Vet. Soc. Acta*.

<sup>3</sup> *K. svenska Vet. Akad. Handl.* 7. Nr. 7.

<sup>4</sup> *K. svenska Vet. Akad. Handl.* 10. Nr. 9 (1872) 13.

<sup>5</sup> *Journ. pr. Chem.* 25. 421.

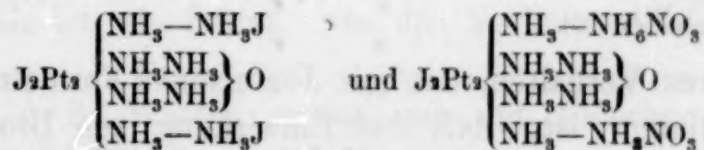
## Über einige ammoniakalische Platinverbindungen.

Von

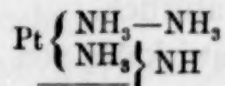
OSKAR CARLGREN und P. T. CLEVE.<sup>1</sup>

Mit zwei Figuren im Text.

Nach CLEVES Untersuchungen der ammoniakalischen Platinverbindungen<sup>2</sup> wirkt Ammoniak auf die Jodoplatin-diaminverbindungen ein und giebt eigentümliche Produkte, welche CLEVE als anhydrobasische Salze von Diplatindiamin betrachtete. Das Jodid  $J_2Pt \left\{ \begin{smallmatrix} (NH_3)_2J \\ (NH_3)_2J \end{smallmatrix} \right.$  giebt somit durch Einwirkung von Ammoniak eine Verbindung der empirischen Zusammensetzung  $Pt_2J_4N_8H_{22}$  (oder  $H_{24}$ ) O und das Jodonitrat ein Produkt  $Pt_2J_2N_8H_{22}$  (oder  $H_{24}$ ) O  $(NO_3)_2$ . CLEVE hat diese Verbindungen später ausführlich untersucht.<sup>3</sup> Er fand, daß das Jodid mit Salpetersäure das Nitrit-Nitrat  $\left. \begin{smallmatrix} J \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right\} Pt \left\{ \begin{smallmatrix} NH_3-NH_2NO_2 \\ NH_3-NH_2NO_2 \end{smallmatrix} \right.$  giebt. Das Nitrat  $Pt_2J_2N_8H_{24}O(NO_3)_2$  gab mit Salpetersäure ein Salz  $Pt_2J_2(NH_3)_8(NO_3)_4$ , welches mit Ammoniak das ursprüngliche Salz regenerierte. Das Jodonitrat  $Pt_2J_2(NH_3)_8O(NO_3)_2$  gab mit Silbernitrat jodfreies  $Pt_2(OH)_2(NH_3)_8(NO_3)_4$ , woraus mit Salpetersäure das neutrale Nitrat  $Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_6 + 2H_2O$  erhalten wurde. Das letzte Salz wurde als  $Pt_2 \left\{ \begin{smallmatrix} (NO_3)_2 \\ (NH_3-NH_2)_4(NO_3)_4 \end{smallmatrix} \right.$  betrachtet<sup>4</sup> und die ursprünglichen jodhaltigen Salze als:



Nachher hat JÖRGENSEN<sup>5</sup> die Ansicht ausgesprochen, daß diese Verbindungen nicht Diplatinverbindungen, sondern Salze des zweiwertigen Radikales:



sind.

<sup>1</sup> Diese Untersuchung ist auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung von Herrn CARLGREN ausgeführt. Herr CARLGREN hat darüber in *Oversigt of K. svenska Vet. Akad. Förh.* 47. Nr. 6 eine Abhandlung in schwedischer Sprache veröffentlicht, welche von mir umgearbeitet und deutsch geschrieben ist.

P. T. CLEVE.

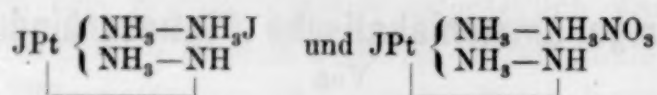
<sup>2</sup> *Om amm. platinaforeningar*, 50 u. 90 (1886), *Upsala Vet. Soc. Acta*.

<sup>3</sup> *K. svenska Vet. Akad. Handl.* 7. Nr. 7.

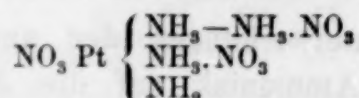
<sup>4</sup> *K. svenska Vet. Akad. Handl.* 10. Nr. 9 (1872) 13.

<sup>5</sup> *Journ. pr. Chem.* 25. 421.

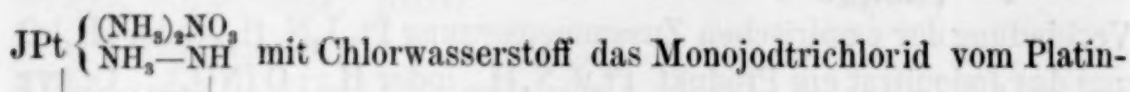
Die ursprünglichen Jodosalze sind somit nach JÖRGENSEN



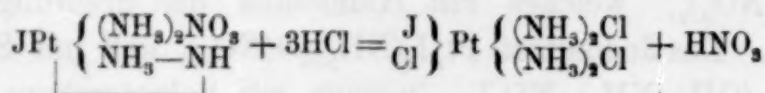
und CLEVES neutrales Nitrat von Diplatindiamin ist:



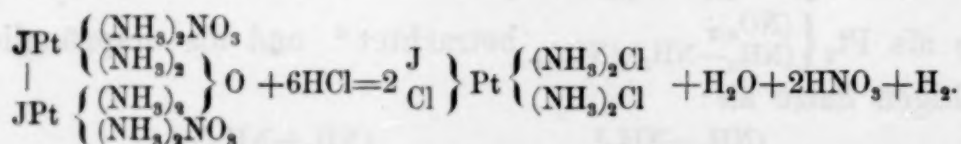
Es läßt sich nicht leugnen, daß alle von CLEVE gefundenen Thatsachen sich durch die JÖRGENSENS Formeln gut erklären lassen. Auch erklären sie sehr leicht, daß das Jodonitrat



mit Chlorwasserstoff das Monojodtrichlorid vom Platindiamin giebt, was durch CLEVES Formeln nicht zu erklären ist, wenn man nicht ein Freiwerden von Wasserstoff, oder dadurch verursachte Reduktionen annehmen darf. Diese Reaktion verläuft nach JÖRGENSEN:



nach CLEVE:



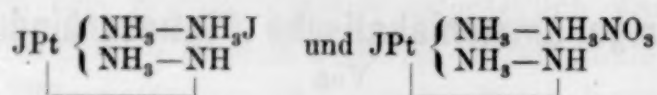
Ein anderes Verhalten, das mit JÖRGENSENS Formeln besser als mit CLEVES stimmt, ist, daß bei Einwirkung von Brom auf das Nitrat  $\text{H}_2\text{N} \left\{ \begin{array}{c} \text{J} \\ \text{Pt} \left\{ \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{NO}_3 \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3 \end{array} \right\} \end{array} \right\}$  sich  $\text{Br} \left\{ \begin{array}{c} \text{J} \\ \text{Pt} \left\{ \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2\text{NO}_3 \\ \text{NH}_3\text{Br} \end{array} \right\} \end{array} \right\}$  bildet<sup>1</sup>. Dieses Verhalten ist mit CLEVES Formeln nicht gut erklärlich, aber nach JÖRGENSENS Formeln ganz natürlich.

CLEVE hat auch die Einwirkung von schwefliger Säure auf das Jodonitrat  $\text{JPt} \left\{ \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2\text{NO}_3 \\ \text{NH}_3-\text{NH} \end{array} \right\}$  untersucht, konnte jedoch keine wahrscheinliche Formel des Produktes berechnen. Es schien von Interesse zu sein, diese Reaktion näher zu studieren, und in dieser Richtung wurde deshalb die folgende Untersuchung ausgeführt.

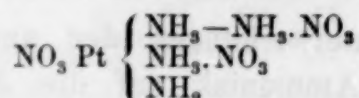
In Verbindung mit dieser Arbeit wurde auch das Verhalten der Platodiaminsalze zu Wasserstoffsperoxyd eingehender untersucht.

<sup>1</sup> CLEVE: *K. Svenska Vet. Akad. Handl.* 7. Nr. 7, 9, (1868).

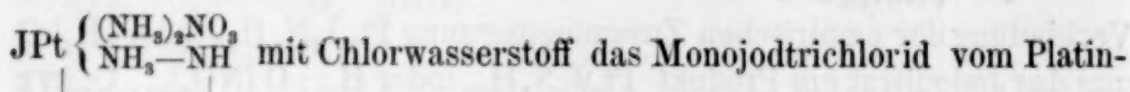
Die ursprünglichen Jodosalze sind somit nach JÖRGENSEN



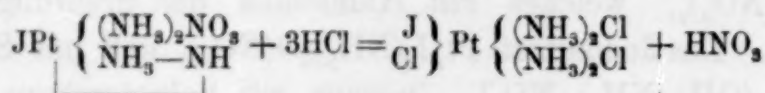
und CLEVES neutrales Nitrat von Diplatindiamin ist:



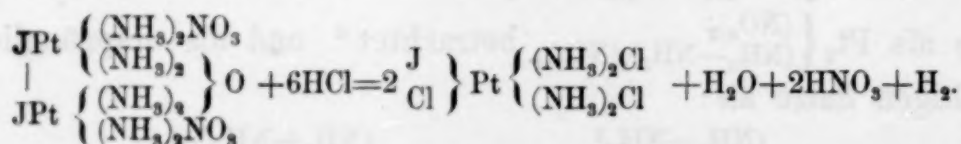
Es läßt sich nicht leugnen, daß alle von CLEVE gefundenen Thatsachen sich durch die JÖRGENSENS Formeln gut erklären lassen. Auch erklären sie sehr leicht, daß das Jodonitrat



mit Chlorwasserstoff das Monojodtrichlorid vom Platindiamin giebt, was durch CLEVES Formeln nicht zu erklären ist, wenn man nicht ein Freiwerden von Wasserstoff, oder dadurch verursachte Reduktionen annehmen darf. Diese Reaktion verläuft nach JÖRGENSEN:



nach CLEVE:



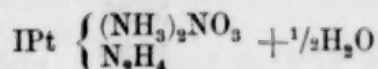
Ein anderes Verhalten, das mit JÖRGENSENS Formeln besser als mit CLEVES stimmt, ist, daß bei Einwirkung von Brom auf das Nitrat  $\text{H}_2\text{N} \left\{ \begin{array}{c} \text{J} \\ \text{Pt} \left\{ \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{NO}_3 \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3 \end{array} \right. \end{array} \right.$  sich  $\text{Br} \left\{ \begin{array}{c} \text{Pt} \left\{ \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2\text{NO}_3 \\ \text{NH}_3\text{Br} \end{array} \right. \end{array} \right.$  bildet<sup>1</sup>. Dieses Verhalten ist mit CLEVES Formeln nicht gut erklärlich, aber nach JÖRGENSENS Formeln ganz natürlich.

CLEVE hat auch die Einwirkung von schwefliger Säure auf das Jodonitrat  $\text{JPt} \left\{ \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2\text{NO}_3 \\ \text{NH}_3-\text{NH} \end{array} \right.$  untersucht, konnte jedoch keine wahrscheinliche Formel des Produktes berechnen. Es schien von Interesse zu sein, diese Reaktion näher zu studieren, und in dieser Richtung wurde deshalb die folgende Untersuchung ausgeführt.

In Verbindung mit dieser Arbeit wurde auch das Verhalten der Platodiaminsalze zu Wasserstoffsperoxyd eingehender untersucht.

<sup>1</sup> CLEVE: *K. Svenska Vet. Akad. Handl.* 7. Nr. 7, 9, (1868).

# I. Einwirkung von schwefliger Säure auf das Jodonitrat.



Das Nitrat wurde allmählich in eine kochende Lösung von schwefliger Säure eingetragen. Es löste sich unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich durch fraktionierte Krystallisation zwei Salze isolieren ließen:

1. das Salz *A* von der Formel  $\text{Pt}_3\text{I}_2\text{N}_{12}\text{H}_{32}(\text{SO}_4)_3$
2. das Salz *B* von der Formel  $\text{Pt}_4\text{N}_{12}\text{H}_{36}(\text{SO}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Das Salz *A* bildet sternförmig gruppierte, undeutlich ausgebildete, farblose, oder schwach gelbliche, auch in kochendem Wasser sehr schwerlösliche, wasserfreie Krystalle.

Analyse:

1. 0.2541 g gab 0.1217 g Pt und 0.963 g AgJ.
2. 0.184 g gab 0.0882 g Pt und 0.0704 g AgJ.
3. 0.4286 g mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KClO}_3$  geschmolzen gab 0.1687 g  $\text{BaSO}_4$ .
4. 0.1824 g gab 21.0 ccm Stickstoff, gemessen über KOH, Temp. 16°, Bar. 768 mm.

	1	2	3	4
Pt	47.89	47.93	—	—
J	20.45	20.65	—	—
S	—	—	5.41	—
N	—	—	—	13.80

Das Salz ist ein Sulfat, wie das Verhalten zu Baryumchlorid anzeigt.

0.1697 g in Wasser gelöst gab mit Chlorbaryum 0.0600 g  $\text{BaSO}_4$ , oder 4.86 % S, statt 5.41.

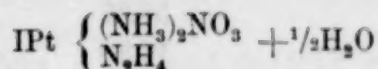
Um die Konstitution des Salzes auszumitteln, wurde das Verhalten des Salzes zu Chlorwasserstoffsäure, zu Wasserstoffsuperoxyd und zu Silbernitrat untersucht.

Das Verhalten des Salzes *A* zur Chlorwasserstoffsäure. Verdünnte Salzsäure löst in gelinder Wärme leicht das Salz *A* und die Lösung setzt bei langsamem Verdunsten farblose Nadeln eines Salzes *a* und braune Krystalle eines Salzes *b* ab.

Das Salz *a* giebt mit Kaliumchloroplatinat das MAGNUSSCHE grüne Chlorid und erwies sich als Platodiaminchlorid  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ :

- 0.2837 g gab 0.1634 g Pt.
- 0.113 g gab 15.5 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge Temp. 16° Bar. 778 mm.

# I. Einwirkung von schwefliger Säure auf das Jodonitrat.



Das Nitrat wurde allmählich in eine kochende Lösung von schwefliger Säure eingetragen. Es löste sich unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich durch fraktionierte Krystallisation zwei Salze isolieren ließen:

1. das Salz *A* von der Formel  $\text{Pt}_3\text{I}_2\text{N}_{12}\text{H}_{32}(\text{SO}_4)_3$
2. das Salz *B* von der Formel  $\text{Pt}_4\text{N}_{12}\text{H}_{36}(\text{SO}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Das Salz *A* bildet sternförmig gruppierte, undeutlich ausgebildete, farblose, oder schwach gelbliche, auch in kochendem Wasser sehr schwerlösliche, wasserfreie Krystalle.

Analyse:

1. 0.2541 g gab 0.1217 g Pt und 0.963 g AgJ.
2. 0.184 g gab 0.0882 g Pt und 0.0704 g AgJ.
3. 0.4286 g mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KClO}_3$  geschmolzen gab 0.1687 g  $\text{BaSO}_4$ .
4. 0.1824 g gab 21.0 ccm Stickstoff, gemessen über KOH, Temp. 16°, Bar. 768 mm.

	1	2	3	4
Pt	47.89	47.93	—	—
J	20.45	20.65	—	—
S	—	—	5.41	—
N	—	—	—	13.80

Das Salz ist ein Sulfat, wie das Verhalten zu Baryumchlorid anzeigt.

0.1697 g in Wasser gelöst gab mit Chlorbaryum 0.0600 g  $\text{BaSO}_4$ , oder 4.86 % S, statt 5.41.

Um die Konstitution des Salzes auszumitteln, wurde das Verhalten des Salzes zu Chlorwasserstoffsäure, zu Wasserstoffsuperoxyd und zu Silbernitrat untersucht.

Das Verhalten des Salzes *A* zur Chlorwasserstoffsäure. Verdünnte Salzsäure löst in gelinder Wärme leicht das Salz *A* und die Lösung setzt bei langsamem Verdunsten farblose Nadeln eines Salzes *a* und braune Krystalle eines Salzes *b* ab.

Das Salz *a* giebt mit Kaliumchloroplatinat das MAGNUSSCHE grüne Chlorid und erwies sich als Platodiaminchlorid  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ :

- 0.2837 g gab 0.1634 g Pt.
- 0.113 g gab 15.5 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge Temp. 16° Bar. 778 mm.

	Gef.	Ber.	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
Pt	57.60	58.35	
N	16.92	16.80	

Das Salz *b* war Platindiaminjodochlorid,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$

0.2429 g gab 0.0953 g Pt und 0.3261 g AgJ+AgCl, oder, unter Annahme, daß auf 1 Mol. AgJ 3 Mol. AgCl kommen, 0.211 g AgCl und 0.1152 g AgJ.

	Gef.	Ber.
Pt	39.23	39.21
J	25.59	25.56
Cl	21.45	21.44

Das Verhalten des Salzes *A* zu Wasserstoffsuperoxyd. Eine dreiprozentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd löst das Salz und färbt sich gelblich. Man erwärmt auf dem Wasserbad, bis die Entwicklung von Sauerstoff lebhaft wird. Nach einiger Zeit setzten sich rotbraune, mikroskopische Krystalle *a* und lange Nadeln *b* ab, welche man durch Abschleppen voneinander schied.

Das Salz *a* ist Jodohydroxyloplatodiaminsulfat

$\text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_2\text{O} \\ (\text{NH}_3)_2\text{O} \end{array} \right\} \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Es krystallisiert in Kubooktoëdern und ist sehr schwer löslich, auch in kochendem Wasser. Es enthält 1 Mol. H<sub>2</sub>O, welches nicht bei 100° weggeht.

Analyse:

0.1724 g gab 0.0646 g Pt und 0.0782 g AgJ.

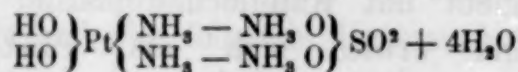
0.2625 g gab 0.0988 g Pt und 0.1181 g BaSO<sub>4</sub>.

0.1788 g gab 16.4 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge, Temp. 16.2°, Bar. 772.7 mm.

	Gef.	Ber.
Pt	37.47 37.64	37.40
N	— — 11.05	10.77
SO <sub>3</sub>	— 15.45	15.38
J	24.48 — —	24.34

Die Schwefelsäure ist vollständig fällbar durch Baryumsalze.

Das Salz *b* bildet wohl entwickelte, mehrere Centimeter lange, farblose Nadeln mit schiefen Endflächen. Es verwittert an der Luft und verliert dabei 4 Mol. H<sub>2</sub>O. Es ist Hydroxyloplatindiaminsulfat:



Analyse:

0.4735 g verlor über Schwefelsäure getrocknet 0.075 g und nicht mehr beim Trocknen bei 100°. Gef. 15.84 Prozent H<sub>2</sub>O. Ber. für 4H<sub>2</sub>O 15.50 Prozent.

	Gef.	Ber.	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
Pt	57.60	58.35	
N	16.92	16.80	

Das Salz *b* war Platindiaminjodochlorid,  $\left. \begin{smallmatrix} J \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} Pt(NH_3)_4Cl_2$

0.2429 g gab 0.0953 g Pt und 0.3261 g AgJ+AgCl, oder, unter Annahme, daß auf 1 Mol. AgJ 3 Mol. AgCl kommen, 0.211 g AgCl und 0.1152 g AgJ.

	Gef.	Ber.
Pt	39.23	39.21
J	25.59	25.56
Cl	21.45	21.44

Das Verhalten des Salzes *A* zu Wasserstoffsuperoxyd. Eine dreiprozentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd löst das Salz und färbt sich gelblich. Man erwärmt auf dem Wasserbad, bis die Entwicklung von Sauerstoff lebhaft wird. Nach einiger Zeit setzten sich rotbraune, mikroskopische Krystalle *a* und lange Nadeln *b* ab, welche man durch Abschleppen voneinander schied.

Das Salz *a* ist Jodohydroxyloplatodiaminsulfat

$\left. \begin{smallmatrix} J \\ HO \end{smallmatrix} \right\} Pt \left\{ \begin{smallmatrix} (NH_3)_2O \\ (NH_3)_2O \end{smallmatrix} \right\} SO_2 + H_2O$ . Es krystallisiert in Kubooktoëdern und ist sehr schwer löslich, auch in kochendem Wasser. Es enthält 1 Mol. H<sub>2</sub>O, welches nicht bei 100° weggeht.

Analyse:

0.1724 g gab 0.0646 g Pt und 0.0782 g AgJ.

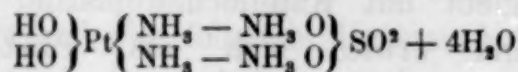
0.2625 g gab 0.0988 g Pt und 0.1181 g BaSO<sub>4</sub>.

0.1788 g gab 16.4 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge, Temp. 16.2°, Bar. 772.7 mm.

	Gef.	Ber.
Pt	37.47 37.64 —	37.40
N	— — 11.05	10.77
SO <sub>3</sub>	— 15.45 —	15.38
J	24.48 — —	24.34

Die Schwefelsäure ist vollständig fällbar durch Baryumsalze.

Das Salz *b* bildet wohl entwickelte, mehrere Centimeter lange, farblose Nadeln mit schiefen Endflächen. Es verwittert an der Luft und verliert dabei 4 Mol. H<sub>2</sub>O. Es ist Hydroxyloplatindiaminsulfat:



Analyse:

0.4735 g verlor über Schwefelsäure getrocknet 0.075 g und nicht mehr beim Trocknen bei 100°. Gef. 15.84 Prozent H<sub>2</sub>O. Ber. für 4H<sub>2</sub>O 15.50 Prozent.

0.2060 g getrocknetes Salz gab 0.1023 g Pt und 0.1225 g BaSO<sub>4</sub>.

0.2095 g gab 0.1021 g Pt und 0.1233 g BaSO<sub>4</sub>.

0.1935 g gab 23.3 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge  
T 14.8° Bar., 771.2 mm.

	Gef.			Ber.
Pt	49.66	49.59	—	49.55
N	—	—	14.56	14.27
SO <sub>3</sub>	20.42	20.56	—	20.38

Die Schwefelsäure ist durch Chlorbaryum vollständig fällbar. Fällt man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Chlorbaryum, so schlägt sich neben Baryumsulfat das Chlorid von Chloro-Platindiamin Cl<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> nieder.

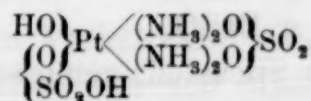
0.2477 g gab 0.1449 g BaSO<sub>4</sub>. Gef. 20.09 SO<sub>3</sub>. Ber. 20.38.

Das Chloroplatindiaminchlorid gab:

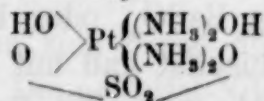
0.2009 g gab 0.0969 g Pt und 0.2832 g AgCl.

	Gef.	Ber.
Pt	48.23	48.13
Cl	34.80	35.04.

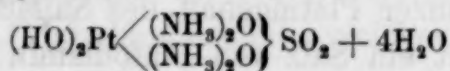
Durch Einwirkung von Baryumhydrat auf Hydroxylsulfatoplatinamin:



hat CLEVE<sup>1</sup> ein Salz derselben Zusammensetzung, aber wasserfrei erhalten. Es wurde nun gefunden, dass das Salz von CLEVE durch Umkrystallisieren ein Sulfat mit 4H<sub>2</sub>O giebt. Ein, wie es scheint, verschiedenes und wasserfreies Sulfat derselben Zusammensetzung wird erhalten durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Platodiaminsulfat (s. unten), wodurch es wahrscheinlich wird, dass das von CLEVE erhaltene Salz das Hydrat



ist, und durch Umkrystallisieren sich zu



umsetzt.

Aus der Mutterlauge des Salzes *b* wurde in kleiner Menge noch ein anderes Sulfat mit 1H<sub>2</sub>O erhalten. Es bildet grofse, farblose tafelähnliche Krystalle und ist sehr schwer löslich in Wasser.

<sup>1</sup> K. svenska Vet. Akad. Handl. 7. Nr. 6, 12.

0.2060 g getrocknetes Salz gab 0.1023 g Pt und 0.1225 g BaSO<sub>4</sub>.

0.2095 g gab 0.1021 g Pt und 0.1233 g BaSO<sub>4</sub>.

0.1935 g gab 23.3 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge  
T 14.8° Bar., 771.2 mm.

	Gef.			Ber.
Pt	49.66	49.59	—	49.55
N	—	—	14.56	14.27
SO <sub>3</sub>	20.42	20.56	—	20.38

Die Schwefelsäure ist durch Chlorbaryum vollständig fällbar. Fällt man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Chlorbaryum, so schlägt sich neben Baryumsulfat das Chlorid von Chloro-Platindiamin Cl<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> nieder.

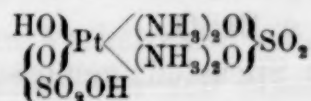
0.2477 g gab 0.1449 g BaSO<sub>4</sub>. Gef. 20.09 SO<sub>3</sub>. Ber. 20.38.

Das Chloroplatindiaminchlorid gab:

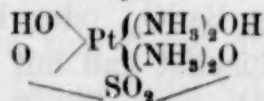
0.2009 g gab 0.0969 g Pt und 0.2832 g AgCl.

	Gef.	Ber.
Pt	48.23	48.13
Cl	34.80	35.04.

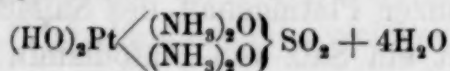
Durch Einwirkung von Baryumhydrat auf Hydroxylsulfatoplatinamin:



hat CLEVE<sup>1</sup> ein Salz derselben Zusammensetzung, aber wasserfrei erhalten. Es wurde nun gefunden, dass das Salz von CLEVE durch Umkrystallisieren ein Sulfat mit 4H<sub>2</sub>O giebt. Ein, wie es scheint, verschiedenes und wasserfreies Sulfat derselben Zusammensetzung wird erhalten durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Platodiaminsulfat (s. unten), wodurch es wahrscheinlich wird, dass das von CLEVE erhaltene Salz das Hydrat



ist, und durch Umkrystallisieren sich zu



umsetzt.

Aus der Mutterlauge des Salzes *b* wurde in kleiner Menge noch ein anderes Sulfat mit 1H<sub>2</sub>O erhalten. Es bildet grofse, farblose tafelähnliche Krystalle und ist sehr schwer löslich in Wasser.

<sup>1</sup> K. svenska Vet. Akad. Handl. 7. Nr. 6, 12.

Analyse:

0.3743 g verwiterte nicht über Schwefelsäure, aber verlor bei 100° 0.0177 g, oder 4.73 Prozent. Berechnet für 1 Mol.  $H_2O : 4.38$  Prozente.

0.2033 bei 100° getrocknetes Salz gab 0.1012 g Pt und 0.1244 g  $BaSO_4$ .

0.1406 g gab 17.7 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge. T. 18.6°, Bar. 758 mm.

	Gef.	Ber.
Pt	49.78	49.55
$SO_3$	21.01	20.38
N	14.77	14.27.

Einwirkung von Silbernitrat auf das Salz A.

Wenn man das Jodosulfat A mit berechneter Menge von Silbernitrat zersetzt, so scheidet sich Jodsilber ab, und man erhält sternförmig gruppierte Krystalle, welche sehr leicht löslich sind. Über Schwefelsäure getrocknetes Salz ist wasserfrei.

Analyse:

0.2377 g gab 0.1256 g Pt.

0.3996 g gab 0.2112 g Pt und 0.1738 g  $BaSO_4$ .

0.2977 g gab 0.1307 g  $BaSO_4$ .

0.1560 g gab 24 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge T 18°, Bar. 755 mm.

0.304 g gab 45.5 ccm Stickstoff T 17°, Bar. 762.3 mm.

In Prozent:

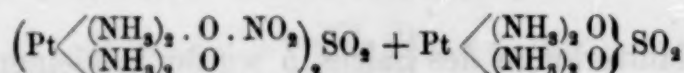
Pt	52.84	52.85	—	—	—
N	—	—	—	18.01	17.75
$SO_3$	—	14.93	15.07	—	—

Das Salz wird von Chlorbaryum vollständig gefällt.

0.1553 g gab 0.0675 g  $BaSO_4$ , oder 14.92 Prozent  $SO_3$ .

Das Filtrat von Baryumsulfat gab mit Kaliumchloroplatinat einen grünen Niederschlag des MAGNÜSSchen Salzes, welches so viel wog, wie man aus dem ganzen Plattingehalt des Sulfats berechnen konnte.

Das Salz ist somit ein Salz von Platodiamin:



welche Formel erfordert:

Pt	52.88	Prozente
N	17.76	"
$SO_3$	14.50	"

Analyse:

0.3743 g verwiterte nicht über Schwefelsäure, aber verlor bei 100° 0.0177 g, oder 4.73 Prozent. Berechnet für 1 Mol.  $H_2O$ : 4.38 Prozente.

0.2033 bei 100° getrocknetes Salz gab 0.1012 g Pt und 0.1244 g  $BaSO_4$ .

0.1406 g gab 17.7 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge. T. 18.6°, Bar. 758 mm.

	Gef.	Ber.
Pt	49.78	49.55
$SO_3$	21.01	20.38
N	14.77	14.27.

Einwirkung von Silbernitrat auf das Salz A.

Wenn man das Jodosulfat A mit berechneter Menge von Silbernitrat zersetzt, so scheidet sich Jodsilber ab, und man erhält sternförmig gruppierte Krystalle, welche sehr leicht löslich sind. Über Schwefelsäure getrocknetes Salz ist wasserfrei.

Analyse:

0.2377 g gab 0.1256 g Pt.

0.3996 g gab 0.2112 g Pt und 0.1738 g  $BaSO_4$ .

0.2977 g gab 0.1307 g  $BaSO_4$ .

0.1560 g gab 24 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge T 18°, Bar. 755 mm.

0.304 g gab 45.5 ccm Stickstoff T 17°, Bar. 762.3 mm.

In Prozent:

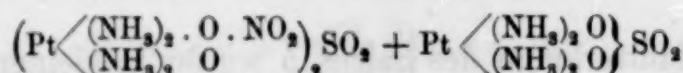
Pt	52.84	52.85	—	—	—
N	—	—	—	18.01	17.75
$SO_3$	—	14.93	15.07	—	—

Das Salz wird von Chlorbaryum vollständig gefällt.

0.1553 g gab 0.0675 g  $BaSO_4$ , oder 14.92 Prozent  $SO_3$ .

Das Filtrat von Baryumsulfat gab mit Kaliumchloroplatinat einen grünen Niederschlag des MAGNÜSSchen Salzes, welches so viel wog, wie man aus dem ganzen Plattingehalt des Sulfats berechnen konnte.

Das Salz ist somit ein Salz von Platodiamin:



welche Formel erfordert:

Pt	52.88	Prozente
N	17.76	"
$SO_3$	14.50	"

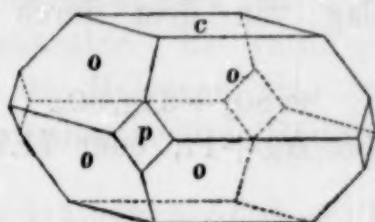
Die Krystallform ist von Herrn K. JOHANSSON untersucht:

Krystallsystem tetragonal

$a : c = 1 : 1.0257$ .

Beobachtete Formen: o [111], c [001], p [100].

Die Krystalle sind dick tafelförmig und vorzüglich wohl entwickelt. Basis und Pyramidenflächen gaben sehr scharfe Spaltbilder. Dagegen waren die Prismenflächen uneben und gebogen, so daß sie nur durch die Zonenverhältnisse sich bestimmen ließen. Parallel mit der Basis sind sehr gute Durchgänge.

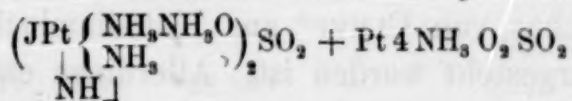


	Gemessen	Mittel	Berechnet
001 : 111	55° 23' 30" — 55° 27' 0"	55° 25' 55'	
111 : $\bar{1}\bar{1}1$	71° 11' 15" — 71° 13' 30"	71° 12' 25"	71° 12' 23"

Spaltstückchen nach der Basis geben in konvergentem Licht ein einaxiges Bild, welches sich bei Umdrehung nicht öffnet. Doppelbrechung negativ.

#### Formel des Salzes A.

Die oben erläuterten Verhältnisse zeigen, daß das Salz A ein Doppelsalz von Platodiaminsulfat und einem jodhaltigen Sulfat:



ist, welches in 100 Teilen erfordert:

	Berechnet	Gef. Mittel
Pt	47.49	47.63
N	13.67	13.81
J	20.61	20.41
S	5.21	5.41

Alle Verhältnisse lassen sich durch diese Formel erklären. Daß man mit Silbernitrat ein Doppelsulfat-Nitrat von Platodiamin erhält, ist allerdings auffallend, aber läßt sich erklären dadurch, daß dieses Salz nur aus dem Platodiaminsulfat, welches im Salz A enthalten ist, entsteht.

Das Salz B bildet farblose oder schwach gelbliche, platte Nadeln, welche in kochendem Wasser sehr schwerlöslich sind. Es ist wasserhaltig, aber verwittert nicht über Schwefelsäure. Es verliert alles Wasser bei 150° und scheint etwa die Hälfte bei 100°—110° zu verlieren.

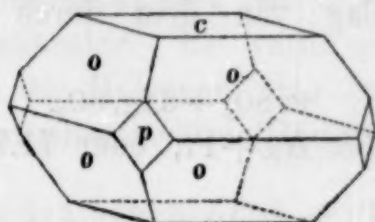
Die Krystallform ist von Herrn K. JOHANSSON untersucht:

Krystallsystem tetragonal

$a : c = 1 : 1.0257$ .

Beobachtete Formen: o [111], c [001], p [100].

Die Krystalle sind dick tafelförmig und vorzüglich wohl entwickelt. Basis und Pyramidenflächen gaben sehr scharfe Spaltbilder. Dagegen waren die Prismenflächen uneben und gebogen, so daß sie nur durch die Zonenverhältnisse sich bestimmen ließen. Parallel mit der Basis sind sehr gute Durchgänge.

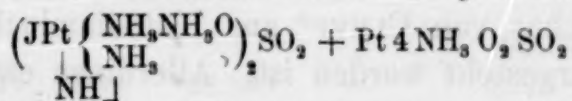


	Gemessen	Mittel	Berechnet
001 : 111	55° 23' 30" — 55° 27' 0"	55° 25' 55'	
111 : $\bar{1}\bar{1}1$	71° 11' 15" — 71° 13' 30"	71° 12' 25"	71° 12' 23"

Spaltstückchen nach der Basis geben in konvergentem Licht ein einaxiges Bild, welches sich bei Umdrehung nicht öffnet. Doppelbrechung negativ.

#### Formel des Salzes A.

Die oben erläuterten Verhältnisse zeigen, daß das Salz A ein Doppelsalz von Platodiaminsulfat und einem jodhaltigen Sulfat:



ist, welches in 100 Teilen erfordert:

	Berechnet	Gef. Mittel
Pt	47.49	47.63
N	13.67	13.81
J	20.61	20.41
S	5.21	5.41

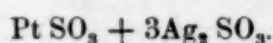
Alle Verhältnisse lassen sich durch diese Formel erklären. Daß man mit Silbernitrat ein Doppelsulfat-Nitrat von Platodiamin erhält, ist allerdings auffallend, aber läßt sich erklären dadurch, daß dieses Salz nur aus dem Platodiaminsulfat, welches im Salz A enthalten ist, entsteht.

Das Salz B bildet farblose oder schwach gelbliche, platte Nadeln, welche in kochendem Wasser sehr schwerlöslich sind. Es ist wasserhaltig, aber verwittert nicht über Schwefelsäure. Es verliert alles Wasser bei 150° und scheint etwa die Hälfte bei 100°—110° zu verlieren.

1.3139 g Salz verlor bei 150° 0.0686 g, oder 5.22 Prozent.  
 0.1996 g getrocknetes Salz gab 0.1185 g Pt.  
 0.206 g gab 0.1225 g Pt und 0.1493 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0.1667 g gab 18.5 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge  
 T. 16.6°, Bar. 753.

Pt	59.37	59.47	—
N	—	—	13.02
SO <sub>2</sub>	—	19.91	—

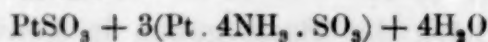
Die Lösung des Salzes giebt mit Silbernitrat einen weissen, unlöslichen Niederschlag von dem durch LANG<sup>1</sup> beschriebenen Doppelsulfit



0.3670 g gab 0.2633 Ag + Pt, oder 71.74 Prozent. Berechnet 72.47 Prozent.

Die Lösung, aus welcher das Doppelsalz ausfiel, gab mit Salzsäure Platodiaminchlorid.

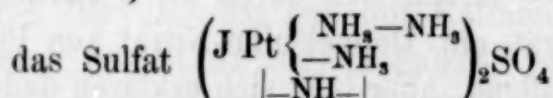
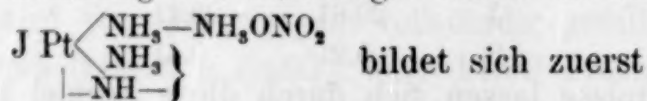
Das Salz *B* ist somit:



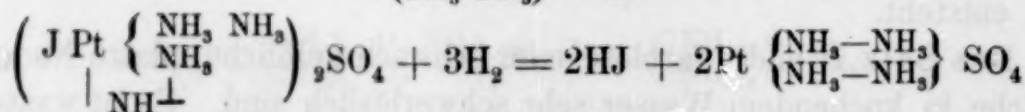
	Berechnet	Gef. Mittel
Pt	59.75	59.43
N	12.90	13.02
SO <sub>2</sub>	19.66	19.91.

Das Salz *B* ist wahrscheinlich identisch mit dem von PEYRONE<sup>2</sup> aus Platodiaminchlorid und Ammoniumsulfit erhaltenen und mit demjenigen, welches von CLEVE<sup>3</sup> aus Platodiaminchlorid und sauren Natriumsulfat dargestellt worden ist. Allerdings enthält das letztere Salz nur 2Mol. H<sub>2</sub>O, was jedoch darauf beruht, dafs bei 100° getrocknetes Salz analysiert worden ist.

Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das Salz



welches zu Pt  $\begin{Bmatrix} \text{NH}_3 & \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 & \text{NH}_3 \end{Bmatrix} \text{SO}_4$  red. ziert wird:



<sup>1</sup> LANG: *Om några platinaoxidulforeningar*. Upsala (1861), 30.

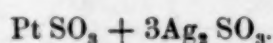
<sup>2</sup> *Ann. ch. pharm.* 61. 180.

<sup>3</sup> *Om amm. platinaforeningar*. Upsala Vet. Soc. Acta (1866), 34.

1.3139 g Salz verlor bei 150° 0.0686 g, oder 5.22 Prozent.  
 0.1996 g getrocknetes Salz gab 0.1185 g Pt.  
 0.206 g gab 0.1225 g Pt und 0.1493 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0.1667 g gab 18.5 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge  
 T. 16.6°, Bar. 753.

Pt	59.37	59.47	—
N	—	—	13.02
SO <sub>2</sub>	—	19.91	—

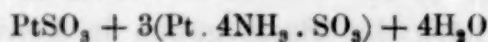
Die Lösung des Salzes giebt mit Silbernitrat einen weissen, unlöslichen Niederschlag von dem durch LANG<sup>1</sup> beschriebenen Doppelsulfit



0.3670 g gab 0.2633 Ag + Pt, oder 71.74 Prozent. Berechnet 72.47 Prozent.

Die Lösung, aus welcher das Doppelsalz ausfiel, gab mit Salzsäure Platodiaminchlorid.

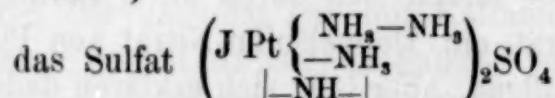
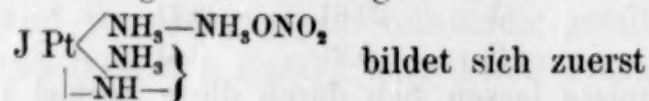
Das Salz B ist somit:



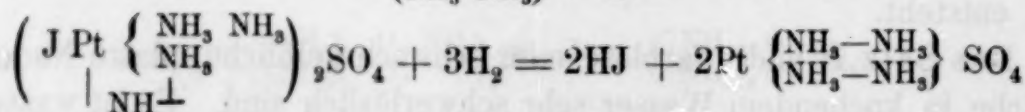
	Berechnet	Gef. Mittel
Pt	59.75	59.43
N	12.90	13.02
SO <sub>2</sub>	19.66	19.91.

Das Salz B ist wahrscheinlich identisch mit dem von PEYRONE<sup>2</sup> aus Platodiaminchlorid und Ammoniumsulfit erhaltenen und mit demjenigen, welches von CLEVE<sup>3</sup> aus Platodiaminchlorid und sauren Natriumsulfat dargestellt worden ist. Allerdings enthält das letztere Salz nur 2Mol. H<sub>2</sub>O, was jedoch darauf beruht, dafs bei 100° getrocknetes Salz analysiert worden ist.

Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das Salz



welches zu Pt  $\begin{Bmatrix} \text{NH}_3 & \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 & \text{NH}_3 \end{Bmatrix} \text{SO}_4$  red. ziert wird:



<sup>1</sup> LANG: *Om några platinaoxidulforeningar*. Upsala (1861), 30.

<sup>2</sup> *Ann. ch. pharm.* 61. 180.

<sup>3</sup> *Om amm. platinaforeningar*. Upsala Vet. Soc. Acta (1866), 34.

Die beiden Salze vereinigen sich zu dem Doppelsalz *A*.

Durch fortgesetzte Einwirkung von schwefliger Säure bildet sich Platodiaminsulfit und Platosulfit, welche sich zu dem Doppelsalz *B* vereinigen.

## II. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Platodiaminsalze.

Die Versuche, Wasserstoffsuperoxyd auf das Salz *A* einwirken zu lassen, führten zu Untersuchungen der Einwirkung des nämlichen Reagenzes auf Platodiaminsalze. Es wurde gefunden, daß Wasserstoffsuperoxyd ganz wie die Halogene sich zu den Platoaminsalzen addirt und Hydroxyloplatindiaminsalze  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{R}_2$  liefert.

Hydroxyloplatindiaminchlorid —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ .

Das Salz wurde erhalten theils durch direkte Einwirkung von dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd auf Platosaminchlorid, theils durch Zersetzen des Sulfates mit Chlorbaryum. Es bildet kleine, farblose, wasserfreie, tafelförmige Krystalle und löst sich in etwa 49 Theilen kochendem, 206 Theilen kaltem Wasser.

0.2331 g gab 0.1227 g Pt und 0.1818 g AgCl.

0.266 g gab 0.1406 g Pt.

0.1783 g gab 23.7 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge T. 19°, Bar. 759.3 mm.

		Gef.		Ber.
Pt	52.64	52.86	—	52.95
N	—	—	15.60	15.25
Cl	19.25	—	—	19.28

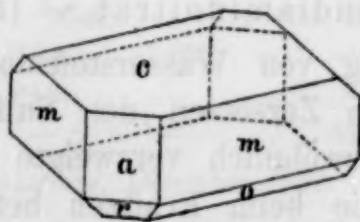
Die Krystallform ist von Herrn K. JOHANSSON untersucht:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.5310 : 1 : 0.6702.$$

Beob. Formen: *c* [001], *m* [110], *a* [100], *o*  $\bar{1}11$ , *r*  $\bar{2}01$ .

Die Krystalle sind tafelförmig ausgebildet nach der Basis. Die Flächen sind glatt und spiegelnd, das Doma *r* ausgenommen, welches nur durch annähernde Mengen bestimmt ist. Parallel den Prismflächen sind ziemlich undeutliche Durchgänge.



Die beiden Salze vereinigen sich zu dem Doppelsalz *A*.

Durch fortgesetzte Einwirkung von schwefliger Säure bildet sich Platodiaminsulfit und Platosulfit, welche sich zu dem Doppelsalz *B* vereinigen.

## II. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Platodiaminsalze.

Die Versuche, Wasserstoffsuperoxyd auf das Salz *A* einwirken zu lassen, führten zu Untersuchungen der Einwirkung des nämlichen Reagenzes auf Platodiaminsalze. Es wurde gefunden, daß Wasserstoffsuperoxyd ganz wie die Halogene sich zu den Platoaminsalzen addirt und Hydroxyloplatindiaminsalze  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{R}_2$  liefert.

Hydroxyloplatindiaminchlorid —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ .

Das Salz wurde erhalten theils durch direkte Einwirkung von dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd auf Platosaminchlorid, theils durch Zersetzen des Sulfates mit Chlorbaryum. Es bildet kleine, farblose, wasserfreie, tafelförmige Krystalle und löst sich in etwa 49 Theilen kochendem, 206 Theilen kaltem Wasser.

0.2331 g gab 0.1227 g Pt und 0.1818 g AgCl.

0.266 g gab 0.1406 g Pt.

0.1783 g gab 23.7 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge T. 19°, Bar. 759.3 mm.

		Gef.		Ber.
Pt	52.64	52.86	—	52.95
N	—	—	15.60	15.25
Cl	19.25	—	—	19.28

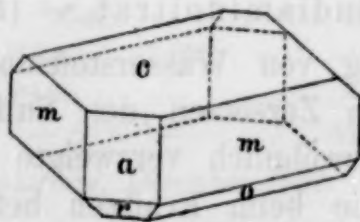
Die Krystallform ist von Herrn K. JOHANSSON untersucht:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.5310 : 1 : 0.6702.$$

Beob. Formen: *c* [001], *m* [110], *a* [100], *o*  $\bar{1}11$ , *r*  $\bar{2}01$ .

Die Krystalle sind tafelförmig ausgebildet nach der Basis. Die Flächen sind glatt und spiegelnd, das Doma *r* ausgenommen, welches nur durch annähernde Mengen bestimmt ist. Parallel den Prismflächen sind ziemlich undeutliche Durchgänge.



	Gemessen	Mittel	Berechnet
$\overline{110} : \overline{110}$	$112^{\circ} 19' - 113^{\circ} 22'$	$112^{\circ} 48'$	*
$\overline{110} : 001$	$95^{\circ} 38' - 96^{\circ} 4'$	$95^{\circ} 50'$	*
$\overline{110} : \overline{111}$	$55^{\circ} 1' - 55^{\circ} 48'$	$55^{\circ} 17'$	*
$100 : 001$	$79^{\circ} 23' - 79^{\circ} 35'$	$79^{\circ} 29'$	$79^{\circ} 26'$
$\overline{111} : 100$	$77^{\circ} 26' - 77^{\circ} 52'$	$77^{\circ} 35'$	$77^{\circ} 51'$
$\overline{111} : 201$	$51^{\circ} - 54^{\circ}$	—	$54^{\circ} 9'$

Im polarisierenden Lichte ist die Auslöschungsrichtung auf 001 parallel mit der Kante 100:001.

Das Chlorid giebt mit Salzsäure das Chlorid des Chlorodiplatinamins:  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$ . (Gef. 48.22 Proz. Pt; ber. 48.13 Proz.)

Hydroxyloplatindiaminbromid —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$  durch Zersetzen des Sulfats mit Brombaryum dargestellt, bildet farblose, wohl entwickelte, kurze Prismen mit pyramidalen Endflächen. Das Salz ist schwerlöslich in kochendem Wasser.

0.2384 g, bei  $100^{\circ}$  getrocknetes Salz gab 0.1014 g Pt und 0.1945 g AgBr.

	Gef.	Ber.
Pt	42.53	42.64
Br	34.67	34.99

Hydroxyloplatindiaminjodid —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$  aus Jodbaryum und Sulfat erhalten, bildet mikroskopische, sechsseitige wasserfreie Prismen, welche in kochendem und kaltem Wasser schwerlöslich sind.

0.1952 g gab 0.0691 g Pt.

0.2141 g gab 0.0764 g Pt.

	Gef.	Ber.
Pt	35.68	35.40 35.38

Hydroxyloplatindiaminnitrit —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{2NO}_2$ .

Das Chlorid wurde mit der berechneten Menge von Silbernitrat zersetzt. Das Salz bildet leicht lösliche Nadeln, die bei Erhitzen heftig detonierten.

0.1690 g gab 31.2 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge T  $17.4^{\circ}$ , Bar. 761.5 mm.

	Gef.	Ber.
N	21.84	21.62

Hydroxyloplatindiaminnitrat —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{2NO}_3$

wird durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Platodiaminnitrat und durch Zersetzen des Sulfates mit Baryumnitrat erhalten. Es bildet gewöhnlich verzweigte Aggregate von platten rhombischen Tafeln, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Es löst

	Gemessen	Mittel	Berechnet
$\overline{110} : \overline{110}$	$112^{\circ} 19' - 113^{\circ} 22'$	$112^{\circ} 48'$	*
$\overline{110} : 001$	$95^{\circ} 38' - 96^{\circ} 4'$	$95^{\circ} 50'$	*
$\overline{110} : \overline{111}$	$55^{\circ} 1' - 55^{\circ} 48'$	$55^{\circ} 17'$	*
$100 : 001$	$79^{\circ} 23' - 79^{\circ} 35'$	$79^{\circ} 29'$	$79^{\circ} 26'$
$\overline{111} : 100$	$77^{\circ} 26' - 77^{\circ} 52'$	$77^{\circ} 35'$	$77^{\circ} 51'$
$\overline{111} : 201$	$51^{\circ} - 54^{\circ}$	—	$54^{\circ} 9'$

Im polarisierenden Lichte ist die Auslöschungsrichtung auf 001 parallel mit der Kante 100:001.

Das Chlorid giebt mit Salzsäure das Chlorid des Chlorodiplatinamins:  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$ . (Gef. 48.22 Proz. Pt; ber. 48.13 Proz.)

Hydroxyloplatindiaminbromid —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$  durch Zersetzen des Sulfats mit Brombaryum dargestellt, bildet farblose, wohl entwickelte, kurze Prismen mit pyramidalen Endflächen. Das Salz ist schwerlöslich in kochendem Wasser.

0.2384 g, bei  $100^{\circ}$  getrocknetes Salz gab 0.1014 g Pt und 0.1945 g AgBr.

	Gef.	Ber.
Pt	42.53	42.64
Br	34.67	34.99

Hydroxyloplatindiaminjodid —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$  aus Jodbaryum und Sulfat erhalten, bildet mikroskopische, sechsseitige wasserfreie Prismen, welche in kochendem und kaltem Wasser schwerlöslich sind.

0.1952 g gab 0.0691 g Pt.

0.2141 g gab 0.0764 g Pt.

	Gef.	Ber.
Pt	35.68	35.40
	35.40	35.38

Hydroxyloplatindiaminnitrit —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_42\text{NO}_2$ .

Das Chlorid wurde mit der berechneten Menge von Silbernitrat zersetzt. Das Salz bildet leicht lösliche Nadeln, die bei Erhitzen heftig detonierten.

0.1690 g gab 31.2 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge T  $17.4^{\circ}$ , Bar. 761.5 mm.

	Gef.	Ber.
N	21.84	21.62

Hydroxyloplatindiaminnitrat —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_42\text{NO}_3$

wird durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Platodiaminnitrat und durch Zersetzen des Sulfates mit Baryumnitrat erhalten. Es bildet gewöhnlich verzweigte Aggregate von platten rhombischen Tafeln, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Es löst

sich in etwa 38 T kochendem und 343 kaltem Wasser. Das Salz ist wasserfrei.

0.2556 g gab 0.1171 g Pt.

0.3662 g gab 0.1684 g Pt.

0.1763 g gab 30.3 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge. T. 15°, Bar. 756.5 mm.

	Gef.			Ber.
Pt	45.81	45.99	—	46.25
N	—	—	20.37	19.98

Hydroxyloplatindiaminsulfat —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ .

Beim Einwirken von Wasserstoffsuperoxyd auf Platosaminsulfat erhält man das oben beschriebene Sulfat mit  $4\text{H}_2\text{O}$  und daneben wasserfreies Salz, welches kleine, wohlausgebildete, in kochendem Wasser sehr schwerlösliche Prismen bildet; diese sind sehr unähnlich dem von CLEVE beschriebenen Sulfat derselben Zusammensetzung. Die Schwefelsäure ist vollständig fällbar durch Baryumsalze.

0.2256 g gab 0.112 g Pt.

0.1713 g gab 0.0847 g Pt und 0.1033 g  $\text{BaSO}_4$ .

0.1703 g gab mit  $\text{BaCl}_2$  direkt gefällt 0.1024 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Gef.			Ber.
Pt	49.65	49.45	—	49.55
$\text{SO}_3$	—	20.70	20.65	20.38

Hydroxyloplatindiaminchromat —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cr}_2\text{O}_7$

wurde erhalten durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf den Niederschlag, welchen man aus Platodiaminchlorid und Kaliumdichromat erhält. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst violett, nachher braungelb bis schwarzbraun. Schliesslich entfärbt sie sich, und ein gelbes Krystallpulver fällt aus, welches man mit kochendem Wasser auswäscht. Es ist ein citronengelbes, wasserfreies Pulver, welches beim Erhitzen sehr heftig verpufft; in kaltem und kochendem Wasser löst es sich nur schwierig.

0.2649 g gab 0.1019 g Pt und 0.0787 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.2251 g gab 0.0853 g Pt.

0.1791 g gab 16.9 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge. T. 15°, Bar. 755.7 mm.

	Gef.			Ber.
Pt	38.47	37.89	—	—
Cr	20.38	—	—	—
N	—	—	—	11.17

Lund, Universitätslaboratorium, Dezember 1891.

sich in etwa 38 T kochendem und 343 kaltem Wasser. Das Salz ist wasserfrei.

0.2556 g gab 0.1171 g Pt.

0.3662 g gab 0.1684 g Pt.

0.1763 g gab 30.3 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge. T. 15°, Bar. 756.5 mm.

	Gef.			Ber.
Pt	45.81	45.99	—	46.25
N	—	—	20.37	19.98

Hydroxyloplatindiaminsulfat —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ .

Beim Einwirken von Wasserstoffsuperoxyd auf Platosaminsulfat erhält man das oben beschriebene Sulfat mit  $4\text{H}_2\text{O}$  und daneben wasserfreies Salz, welches kleine, wohlausgebildete, in kochendem Wasser sehr schwerlösliche Prismen bildet; diese sind sehr unähnlich dem von CLEVE beschriebenen Sulfat derselben Zusammensetzung. Die Schwefelsäure ist vollständig fällbar durch Baryumsalze.

0.2256 g gab 0.112 g Pt.

0.1713 g gab 0.0847 g Pt und 0.1033 g  $\text{BaSO}_4$ .

0.1703 g gab mit  $\text{BaCl}_2$  direkt gefällt 0.1024 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Gef.			Ber.
Pt	49.65	49.45	—	49.55
$\text{SO}_3$	—	20.70	20.65	20.38

Hydroxyloplatindiaminchromat —  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cr}_2\text{O}_7$

wurde erhalten durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf den Niederschlag, welchen man aus Platodiaminchlorid und Kaliumdichromat erhält. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst violett, nachher braungelb bis schwarzbraun. Schliesslich entfärbt sie sich, und ein gelbes Krystallpulver fällt aus, welches man mit kochendem Wasser auswäscht. Es ist ein citronengelbes, wasserfreies Pulver, welches beim Erhitzen sehr heftig verpufft; in kaltem und kochendem Wasser löst es sich nur schwierig.

0.2649 g gab 0.1019 g Pt und 0.0787 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.2251 g gab 0.0853 g Pt.

0.1791 g gab 16.9 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge. T. 15°, Bar. 755.7 mm.

	Gef.			Ber.
Pt	38.47	37.89	—	—
Cr	20.38	—	—	—
N	—	—	—	11.17

Lund, Universitätslaboratorium, Dezember 1891.

## Über die Herstellung molybdänfreier Wolframate.

Von

CARL FRIEDHEIM UND RICHARD MEYER.

Bei einer Untersuchung des natürlichen Calciumwolframiats — des Scheelits — von den verschiedensten Fundorten entdeckte H. TRAUBE<sup>1</sup> einen bis dahin vollständig übersehenen Molybdängehalt desselben und fand ferner, daß auch käufliche, aus Wolframit hergestellte Wolframsäure 10 % Molybdänsäure enthielt.<sup>2</sup> Nicht minder zeigte sich käufliches Natriumwolframat stark damit verunreinigt, und selbst mit größter Sorgfalt hergestelltes Salz enthielt Spuren von Molybdän.

TRAUBE weist mit Recht darauf hin, daß nirgends bei den Vorschriften zur Darstellung reiner Wolframsäure auf diese Beimengung Rücksicht genommen sei, ein Umstand, der uns zur Prüfung zahlreicher, uns zur Verfügung stehender Wolframverbindungen veranlaßte; diese zeigten sich in der That bei käuflichen Präparaten meistens stark, bei anderen manchmal nur spurenweise verunreinigt, wodurch wir zur Aufsuchung einer geeigneten Methode der Herstellung molybdänfreier Wolframate gezwungen wurden.

Die große Analogie der Wolfram- und Molybdänverbindungen läßt von vornherein die Schwierigkeiten dieser Aufgabe erkennen, wie es denn z. B. auch jüngstens E. SMITH und R. BEADBURG<sup>3</sup> nicht gelungen ist, eine für die Trennung geeignete Verbindungsform eines der Elemente zu finden, so daß für diese und die Erkennung des Molybdäns nur der von ROSE<sup>4</sup> vorgeschlagene, von TRAUBE<sup>5</sup> etwas abgeänderte Weg in Betracht kommt:

Die ammoniakalische Lösung der beiden Säuren wird mit Weinsäure, welche die Fällung der Wolframsäure durch Säuren verhindert, und Salzsäure im Überschufs versetzt, zum Kochen erhitzt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, welche Operation

<sup>1</sup> *Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie u. Paläontologie*, Beilageband 7. 232.

<sup>2</sup> E. CORLEIS zeigte (*Lieb. Ann.* 232. 265) bereits früher, daß die Wolframsäure puriss. des Handels Molybdän enthält, da sich bei der Überführung derselben in sulfowolframsaures Ammon neben dieser hellgelb gefärbten Verbindung die dunkelroten Krystalle des von KRÜSS (*Lieb. Ann.* 225. 29) beschriebenen sulfomolybdänsauren Ammons bilden.

<sup>3</sup> *Ber. chem. Ges.* 24. 2930.

<sup>4</sup> *Handbuch der anal. Chem.* 6. Aufl. II, 358.

<sup>5</sup> A. a. O. 233.

## Über die Herstellung molybdänfreier Wolframate.

Von

CARL FRIEDHEIM UND RICHARD MEYER.

Bei einer Untersuchung des natürlichen Calciumwolframiats — des Scheelits — von den verschiedensten Fundorten entdeckte H. TRAUBE<sup>1</sup> einen bis dahin vollständig übersehenen Molybdängehalt desselben und fand ferner, daß auch käufliche, aus Wolframit hergestellte Wolframsäure 10 % Molybdänsäure enthielt.<sup>2</sup> Nicht minder zeigte sich käufliches Natriumwolframat stark damit verunreinigt, und selbst mit größter Sorgfalt hergestelltes Salz enthielt Spuren von Molybdän.

TRAUBE weist mit Recht darauf hin, daß nirgends bei den Vorschriften zur Darstellung reiner Wolframsäure auf diese Beimengung Rücksicht genommen sei, ein Umstand, der uns zur Prüfung zahlreicher, uns zur Verfügung stehender Wolframverbindungen veranlaßte; diese zeigten sich in der That bei käuflichen Präparaten meistens stark, bei anderen manchmal nur spurenweise verunreinigt, wodurch wir zur Aufsuchung einer geeigneten Methode der Herstellung molybdänfreier Wolframate gezwungen wurden.

Die große Analogie der Wolfram- und Molybdänverbindungen läßt von vornherein die Schwierigkeiten dieser Aufgabe erkennen, wie es denn z. B. auch jüngstens E. SMITH und R. BEADBURG<sup>3</sup> nicht gelungen ist, eine für die Trennung geeignete Verbindungsform eines der Elemente zu finden, so daß für diese und die Erkennung des Molybdäns nur der von ROSE<sup>4</sup> vorgeschlagene, von TRAUBE<sup>5</sup> etwas abgeänderte Weg in Betracht kommt:

Die ammoniakalische Lösung der beiden Säuren wird mit Weinsäure, welche die Fällung der Wolframsäure durch Säuren verhindert, und Salzsäure im Überschufs versetzt, zum Kochen erhitzt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, welche Operation

<sup>1</sup> *Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie u. Paläontologie*, Beilageband 7. 232.

<sup>2</sup> E. CORLEIS zeigte (*Lieb. Ann.* 232. 265) bereits früher, daß die Wolframsäure puriss. des Handels Molybdän enthält, da sich bei der Überführung derselben in sulfowolframsaures Ammon neben dieser hellgelb gefärbten Verbindung die dunkelroten Krystalle des von KRÜSS (*Lieb. Ann.* 225. 29) beschriebenen sulfomolybdänsauren Ammons bilden.

<sup>3</sup> *Ber. chem. Ges.* 24. 2930.

<sup>4</sup> *Handbuch der anal. Chem.* 6. Aufl. II, 358.

<sup>5</sup> A. a. O. 233.

nach Filtration des sich gut absetzenden Molybdänsulfids bei größeren Mengen 2 bis 3 mal zu wiederholen ist. (TRAUBE bezweifelt jedoch, daß absolute Trennung nach dieser Methode erreichbar ist, da sich in größeren Mengen von Wolframsäure, welche bei Analysen gewonnen wurden, noch Spuren von Molybdän nachweisen ließen.)

Das Molybdänsulfid wird zur quantitativen Bestimmung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Sulfür übergeführt, die Weinsäure im Filtrate behufs Abscheidung der Wolframsäure nach TRAUBE durch Kochen mit Salpetersäure zerstört, was empfehlenswerter ist, als das von ROSE angegebene Eindampfen der Lösung und Glühen, bezw. Schmelzen des Rückstandes. Wir verfahren zur Abscheidung des Molybdäns bei den Analysen der Präparate in gleicher Weise, bestimmten jedoch dasselbe, um die Unannehmlichkeiten der Überführung in das Disulfid zu vermeiden, folgendermaßen als Molybdänsäure:

Der auf einem glatten Filter gesammelte, durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag wird von demselben in eine Schale abgespritzt, der Inhalt auf dem Wasserbade fast zur Trocknis gedampft, der Filterrest mit warmem, mäßig konzentriertem Königswasser hinzugelöst und nach vollständiger Oxydation zur Schwefelsäurekonsistenz eingedampft. Es wird nun mit Ammoniak aufgenommen, zur Trocknis gebracht, das Ammonsulfat bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht, der blaugefärbte Rückstand mit Ammoniak versetzt, wobei innerhalb weniger Minuten Oxydation und Lösung eintritt, die Lösung in einem Tiegel eingedampft und auf offener Flamme möglichst gelinde erhitzt, wodurch rein gelbe Molybdänsäure erhalten wird.<sup>1</sup>

Es erwies sich bald als gänzlich undurchführbar, diese für die Analyse wohl brauchbare Methode für die Reinigung größerer

---

<sup>1</sup> Diese Methode lehnt sich an eine von FR. HUNDESHAGEN vorgeschlagene, (*Z. anal. Chem.* (1889), 141) an, unterscheidet sich aber darin von derselben, daß die bei der Oxydation des Sulfids gebildete Schwefelsäure nicht direkt abgeraucht, sondern in Ammonsulfat übergeführt wird, wodurch das lästige Hinaufkriechen der Lösung vermieden wird. Die Gefahr der Verflüchtigung der Molybdänsäure ist bei genügender Vorsicht gering; schon ULLIK hat in seiner schönen Arbeit: Untersuchungen der Molybdänsäure und deren Salze, *Wiener Akad. Ber.* (1867), 1–53, die Säure als solche gewogen. — Bei größeren Mengen Molybdänsäure ist unsere Methode nicht anwendbar. — Versuche, das Sulfid durch direktes Erhitzen in die Säure überzuführen, schlugen wegen Dekriptierens fehl; ebensowenig gelang es, die sulfammoniakalische Lösung direkt durch Metalloxyde zu entschwefeln.

nach Filtration des sich gut absetzenden Molybdänsulfids bei größeren Mengen 2 bis 3 mal zu wiederholen ist. (TRAUBE bezweifelt jedoch, daß absolute Trennung nach dieser Methode erreichbar ist, da sich in größeren Mengen von Wolframsäure, welche bei Analysen gewonnen wurden, noch Spuren von Molybdän nachweisen ließen.)

Das Molybdänsulfid wird zur quantitativen Bestimmung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Sulfür übergeführt, die Weinsäure im Filtrate behufs Abscheidung der Wolframsäure nach TRAUBE durch Kochen mit Salpetersäure zerstört, was empfehlenswerter ist, als das von ROSE angegebene Eindampfen der Lösung und Glühen, bezw. Schmelzen des Rückstandes. Wir verfahren zur Abscheidung des Molybdäns bei den Analysen der Präparate in gleicher Weise, bestimmten jedoch dasselbe, um die Unannehmlichkeiten der Überführung in das Disulfid zu vermeiden, folgendermaßen als Molybdänsäure:

Der auf einem glatten Filter gesammelte, durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag wird von demselben in eine Schale abgespritzt, der Inhalt auf dem Wasserbade fast zur Trocknis gedampft, der Filterrest mit warmem, mäßig konzentriertem Königswasser hinzugelöst und nach vollständiger Oxydation zur Schwefelsäurekonsistenz eingedampft. Es wird nun mit Ammoniak aufgenommen, zur Trocknis gebracht, das Ammonsulfat bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht, der blaugefärbte Rückstand mit Ammoniak versetzt, wobei innerhalb weniger Minuten Oxydation und Lösung eintritt, die Lösung in einem Tiegel eingedampft und auf offener Flamme möglichst gelinde erhitzt, wodurch rein gelbe Molybdänsäure erhalten wird.<sup>1</sup>

Es erwies sich bald als gänzlich undurchführbar, diese für die Analyse wohl brauchbare Methode für die Reinigung größerer

---

<sup>1</sup> Diese Methode lehnt sich an eine von FR. HUNDESHAGEN vorgeschlagene, (*Z. anal. Chem.* (1889), 141) an, unterscheidet sich aber darin von derselben, daß die bei der Oxydation des Sulfids gebildete Schwefelsäure nicht direkt abgeraucht, sondern in Ammonsulfat übergeführt wird, wodurch das lästige Hinaufkriechen der Lösung vermieden wird. Die Gefahr der Verflüchtigung der Molybdänsäure ist bei genügender Vorsicht gering; schon ULLIK hat in seiner schönen Arbeit: Untersuchungen der Molybdänsäure und deren Salze, *Wiener Akad. Ber.* (1867), 1–53, die Säure als solche gewogen. — Bei größeren Mengen Molybdänsäure ist unsere Methode nicht anwendbar. — Versuche, das Sulfid durch direktes Erhitzen in die Säure überzuführen, schlugen wegen Dekriptierens fehl; ebensowenig gelang es, die sulfammoniakalische Lösung direkt durch Metalloxyde zu entschwefeln.

Mengen, sei es z. B. auch nur von 100 g Natriumwolframat, anzuwenden. Um die in denselben enthaltene Wolframsäure in der Kälte durch Salzsäure unfällbar zu machen, sind 500 g Weinsäure zuzusetzen, und noch weitere 100 g, wenn nachher, wie für die Trennung erforderlich, gekocht werden soll. Beim darauf folgenden Fällen mit Schwefelwasserstoff tritt unter tiefer Dunkelfärbung der Lösung Reduktion derselben ein, und die Fällung ist dann eine unvollständige, da das gebildete Molybdänoxyd nicht sofort umgesetzt wird. Es ist ferner eine kostspielige und langwierige Operation, die großen Mengen der Weinsäure zu oxydieren; auch nach vollständigem Auswaschen zeigt sich die gefällte Wolframsäure nach dem Glühen tief dunkel gefärbt, ein Zeichen der Reduktion zu Metall, oder anderem Oxyd, infolge der Gegenwart von schwer auswaschbarer, nicht zerstörter organischer Substanz.

Wir versuchten daher zunächst, durch Umkrystallisieren die nach den üblichen Methoden erhaltenen Wolframate zu reinigen, wozu sich besonders infolge ihrer — im Vergleich zu den entsprechenden Molybdaten — geringen Löslichkeit die sog. Parawolframate (Verhältnis der Basis zur Säure = 5 : 12) eignen mußten.

Während nach der oben angegebenen Methode untersucht, auf dem üblichen Wege hergestelltes Natriumwolframat 0.40 %, bez. 0.46 %  $\text{MoO}_3$  enthielt, in käuflichen Kalisalzen 0.36, bez. 0.38 % der Säure gefunden wurden, ging nach der Überführung dieser leichtlöslichen normalen Salze durch Neutralisieren der alkalisch reagierenden Lösung mit Salzsäure bei dem auskrystallisierten Parawolframat der Gehalt allerdings gleich auf 0.12 % herab, d. h. während auf 100  $\text{WO}_3$  im normalen Salz 0.65  $\text{MoO}_3$  kommen, sind im sauren Salz für dieselbe Menge 0.16  $\text{MoO}_3$  vorhanden. Aber selbst wiederholtes Umkrystallisieren mindert diesen Gehalt nicht wesentlich herab. Die Parawolframate des Kaliums und Ammoniums — letzteres ist das käufliche Salz, da ein normales Ammoniummolybdat unbekannt ist — enthalten überhaupt nur Spuren von Molybdän, die aber durch Umkrystallisieren auch nicht entfernt werden konnten.<sup>1</sup>

Versucht man die Beseitigung der Molybdänsäure dadurch zu erreichen, daß man, gestützt auf die Löslichkeit derselben in Salzsäure, mit dieser die Wolframsäure fällt, so gelingt es,  $\frac{1}{4}$  der

---

<sup>1</sup> Die Salze beider Säuren werden durch Alkohol, Äther gefällt. Anilin, Chinin, Triäthylamin, Tetramethylammoniumhydrat, Harnstoff, Dimethylamin ermöglichen ebensowenig eine Trennung.

Mengen, sei es z. B. auch nur von 100 g Natriumwolframat, anzuwenden. Um die in denselben enthaltene Wolframsäure in der Kälte durch Salzsäure unfällbar zu machen, sind 500 g Weinsäure zuzusetzen, und noch weitere 100 g, wenn nachher, wie für die Trennung erforderlich, gekocht werden soll. Beim darauf folgenden Fällen mit Schwefelwasserstoff tritt unter tiefer Dunkelfärbung der Lösung Reduktion derselben ein, und die Fällung ist dann eine unvollständige, da das gebildete Molybdänoxyd nicht sofort umgesetzt wird. Es ist ferner eine kostspielige und langwierige Operation, die großen Mengen der Weinsäure zu oxydieren; auch nach vollständigem Auswaschen zeigt sich die gefällte Wolframsäure nach dem Glühen tief dunkel gefärbt, ein Zeichen der Reduktion zu Metall, oder anderem Oxyd, infolge der Gegenwart von schwer auswaschbarer, nicht zerstörter organischer Substanz.

Wir versuchten daher zunächst, durch Umkrystallisieren die nach den üblichen Methoden erhaltenen Wolframate zu reinigen, wozu sich besonders infolge ihrer — im Vergleich zu den entsprechenden Molybdaten — geringen Löslichkeit die sog. Parawolframate (Verhältnis der Basis zur Säure = 5 : 12) eignen mußten.

Während nach der oben angegebenen Methode untersucht, auf dem üblichen Wege hergestelltes Natriumwolframat 0.40 %, bez. 0.46 %  $\text{MoO}_3$  enthielt, in käuflichen Kalisalzen 0.36, bez. 0.38 % der Säure gefunden wurden, ging nach der Überführung dieser leichtlöslichen normalen Salze durch Neutralisieren der alkalisch reagierenden Lösung mit Salzsäure bei dem auskrystallisierten Parawolframat der Gehalt allerdings gleich auf 0.12 % herab, d. h. während auf 100  $\text{WO}_3$  im normalen Salz 0.65  $\text{MoO}_3$  kommen, sind im sauren Salz für dieselbe Menge 0.16  $\text{MoO}_3$  vorhanden. Aber selbst wiederholtes Umkrystallisieren mindert diesen Gehalt nicht wesentlich herab. Die Parawolframate des Kaliums und Ammoniums — letzteres ist das käufliche Salz, da ein normales Ammoniummolybdat unbekannt ist — enthalten überhaupt nur Spuren von Molybdän, die aber durch Umkrystallisieren auch nicht entfernt werden konnten.<sup>1</sup>

Versucht man die Beseitigung der Molybdänsäure dadurch zu erreichen, daß man, gestützt auf die Löslichkeit derselben in Salzsäure, mit dieser die Wolframsäure fällt, so gelingt es,  $\frac{1}{4}$  der

---

<sup>1</sup> Die Salze beider Säuren werden durch Alkohol, Äther gefällt. Anilin, Chinin, Triäthylamin, Tetramethylammoniumhydrat, Harnstoff, Dimethylamin ermöglichen ebensowenig eine Trennung.

Molybdänsäure zu entfernen, aber selbst nach mehrmaliger Wiederholung dieser infolge der schlechten Auswaschbarkeit der Wolframsäure unbequemen Operation ist die erhaltene Säure nicht molybdänfrei.

Eine weitere Möglichkeit der Trennung beider Körper scheint folgendes verschiedene Verhalten beider zu bieten: Wolframsaures Quecksilberoxydul<sup>1</sup> löst sich, wie der Eine von uns gefunden hat,<sup>2</sup> in rauchender Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Quecksilberchlorür, und aus der erhaltenen farblosen Lösung wird durch Wasser der größte Teil der Säure als Hydrat gefällt. Das entsprechende Molybdat verhält sich analog, was die Löslichkeit anbetrifft, giebt aber mit Wasser keine Fällung. Ein Gemenge beider Salze ebenso behandelt, giebt jedoch stets molybdänhaltige Wolframsäure.

Versucht man ferner, die Weinsäure durch andere, ähnlich wirkende Säuren zu ersetzen, so gelangt man ebensowenig zu einem günstigen Ergebnis. Essigsäure verhindert zwar die Fällbarkeit der Wolframsäure durch Salzsäure, aber auch diejenige des Molybdänsulfides durch Schwefelwasserstoff; Phosphorsäure ermöglicht unter Bildung von Phosphormolybdaten, bez. Wolframiaten, die durch Salzsäure nicht gefällt werden, die Abscheidung des Sulfides, erschwert aber die Gewinnung der Wolframsäure aus dem Filtrat, die mit Gerbsäure, oder aus der sulfammoniakalischen Lösung mit Salzsäure gefällt werden muß.<sup>3</sup>

Dagegen gelang es uns, ohne alle Schwierigkeiten selbst kiloweise die Wolframsäure zu reinigen, wenn wir in der ROSESCHEN Vorschrift die Weinsäure durch Wolframsäure ersetzen, d. h., wenn

<sup>1</sup> Wäscht man das Salz mit siedendem Wasser aus, so schlägt die Farbe desselben von gelb in braunroth um. Der Körper löst sich dann mit violetter Färbung in Salzsäure, und Wasser fällt aus der Lösung blaue Flocken, also wolframsaures Wolframoxyd. Es hat also eine Umlagerung des wolframsauren Quecksilberoxyduls in Wolframoxyd-Quecksilberoxyd stattgefunden (etwa  $\text{Hg}_2\text{O}, \text{WO}_3 = 2\text{HgO}, \text{WO}_3$ ), ein Beweis dafür, daß das Wolframoxyd, ähnlich wie MUTHMANN (*Lieb. Ann.* 238. 108) dies für die analoge Molybdänverbindung bewiesen hat, als Säure fungieren kann.

<sup>2</sup> C. FRIEDHEIM, Neue Trennungsmethode für Vanadinsäure und Wolframsäure. *Ber. chem. Ges.* 23. 353,

<sup>3</sup> Zur Erkennung von  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  nebeneinander säuert man die Lösung ihrer Salze mit Phosphorsäure, oder phosphorsaurem Natron und Salzsäure an. Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$  beweist Anwesenheit des Mo, Blaufärbung des Filtrats mit Zn oder Mg die des W.

Molybdänsäure zu entfernen, aber selbst nach mehrmaliger Wiederholung dieser infolge der schlechten Auswaschbarkeit der Wolframsäure unbequemen Operation ist die erhaltene Säure nicht molybdänfrei.

Eine weitere Möglichkeit der Trennung beider Körper scheint folgendes verschiedene Verhalten beider zu bieten: Wolframsaures Quecksilberoxydul<sup>1</sup> löst sich, wie der Eine von uns gefunden hat,<sup>2</sup> in rauchender Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Quecksilberchlorür, und aus der erhaltenen farblosen Lösung wird durch Wasser der größte Teil der Säure als Hydrat gefällt. Das entsprechende Molybdat verhält sich analog, was die Löslichkeit anbetrifft, giebt aber mit Wasser keine Fällung. Ein Gemenge beider Salze ebenso behandelt, giebt jedoch stets molybdänhaltige Wolframsäure.

Versucht man ferner, die Weinsäure durch andere, ähnlich wirkende Säuren zu ersetzen, so gelangt man ebensowenig zu einem günstigen Ergebnis. Essigsäure verhindert zwar die Fällbarkeit der Wolframsäure durch Salzsäure, aber auch diejenige des Molybdänsulfides durch Schwefelwasserstoff; Phosphorsäure ermöglicht unter Bildung von Phosphormolybdaten, bez. Wolframiaten, die durch Salzsäure nicht gefällt werden, die Abscheidung des Sulfides, erschwert aber die Gewinnung der Wolframsäure aus dem Filtrat, die mit Gerbsäure, oder aus der sulfammoniakalischen Lösung mit Salzsäure gefällt werden muß.<sup>3</sup>

Dagegen gelang es uns, ohne alle Schwierigkeiten selbst kiloweise die Wolframsäure zu reinigen, wenn wir in der ROSESCHEN Vorschrift die Weinsäure durch Wolframsäure ersetzen, d. h., wenn

<sup>1</sup> Wäscht man das Salz mit siedendem Wasser aus, so schlägt die Farbe desselben von gelb in braunroth um. Der Körper löst sich dann mit violetter Färbung in Salzsäure, und Wasser fällt aus der Lösung blaue Flocken, also wolframsaures Wolframoxyd. Es hat also eine Umlagerung des wolframsauren Quecksilberoxyduls in Wolframoxyd-Quecksilberoxyd stattgefunden (etwa  $\text{Hg}_2\text{O}, \text{WO}_3 = 2\text{HgO}, \text{WO}_3$ ), ein Beweis dafür, daß das Wolframoxyd, ähnlich wie MUTHMANN (*Lieb. Ann.* 238. 108) dies für die analoge Molybdänverbindung bewiesen hat, als Säure fungieren kann.

<sup>2</sup> C. FRIEDHEIM, Neue Trennungsmethode für Vanadinsäure und Wolframsäure. *Ber. chem. Ges.* 23. 353,

<sup>3</sup> Zur Erkennung von  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  nebeneinander säuert man die Lösung ihrer Salze mit Phosphorsäure, oder phosphorsaurem Natron und Salzsäure an. Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$  beweist Anwesenheit des Mo, Blaufärbung des Filtrats mit Zn oder Mg die des W.

wir durch Kochen der gewöhnlichen Wolframate mit Wolframsäure dieselben in Metawolframate, die durch Säuren nicht fällbar sind, überführten und diese mit Schwefelwasserstoff behandelten, welche Erkenntnis zu der folgenden Methode der Reindarstellung der Wolframate führt.

Nach dem bisher üblichen Verfahren gewonnenes Natriumwolframat wird in kaltem Wasser bis zur Sättigung gelöst, in der Kälte mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und das durch Krystallisation erhaltene Parawolframat einmal umkrystallisiert, wodurch man bereits den Molybdängehalt des Ausgangsproduktes um  $\frac{4}{5}$  herabmindert. Die Hälfte des enthaltenen Salzes wird in siedendheißer Lösung mit Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt und das erhaltene schön gelbe Wolframsäurehydrat mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen, was sich durch nicht mehr eintretendes Absetzen desselben schon äußerlich bemerkbar macht.

Dasselbe wird nun, in Wasser gut aufgerührt, in möglichst kleinen Anteilen in die siedende Lösung der andern Hälfte des Salzes eingetragen, bis eine Probe mit Salzsäure keine Fällung mehr giebt. Nach Zusatz von etwas Salzsäure zur filtrierten Lösung erhitzt man zum Sieden, fällt in der oben beschriebenen Weise wiederholt mittelst Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat ein, wobei sich noch etwas Sulfid abscheidet, oxydiert die blaue Lösung mit wenigen Tropfen Bromwasser und neutralisiert mit Natronhydrat, worauf das reine Parawolframat durch Krystallisation erhalten wird. Durch Fällern desselben mit Salzsäure kann reine Wolframsäure, aus der die Kali- und Ammonverbindungen herzustellen sind, gewonnen werden, während es sich nicht empfiehlt, direkt die Parawolframate derselben zu verarbeiten, da dieselben infolge ihrer geringen Löslichkeit schwer zu handhaben sind.

---

Die bis dahin übersehene Anwesenheit des Molybdäns in der Wolframsäure und den Wolframiaten legt die Frage nahe, ob die bisher angenommene Zusammensetzung der letzteren die richtige, und ob das Atomgewicht des Metalls richtig bestimmt ist.

Was den letzteren Punkt anbetrifft, so wird sich bei einer Neubestimmung desselben kaum ein in Betracht kommender Unterschied gegen die für zuverlässigst zu erachtenden Werte von ROSCOE, DUMAS und SCHNEIDER ergeben, da die von diesen benutzte  $WO_3$  aus Ammoniumwolframat, welches nicht bestimmbare Mengen Molybdän

enthält, gewonnen wurde. Dagegen erscheint es wohl möglich, daß manche Schwankungen in den Zusammensetzungen der Wolframate und unwahrscheinliche Angaben über dieselben sich auf einen bei der Analyse übersehenen Molybdängehalt derselben zurückführen lassen. Es soll später über die Ergebnisse einer in diesem Sinne unternommenen Revision der bisherigen Angaben berichtet werden; hier sei nur mitgeteilt, daß die Analyse des auf dem obigen Wege hergestellten molybdänfreien Natriumparawolframiats zu folgenden Ergebnissen führte:

1.1593 g	ergaben	0.1601 g	=	13.81	% H <sub>2</sub> O
0.7083 "	"	0.0988 "	=	13.94	" "
0.9527 "	"	0.1325 "	=	13.91	" "
0.8976 "	"	0.1247 "	=	13.90	" "
Wasser: im Mittel				13.89	"
0.9981 g	ergaben	0.7716 g	=	77.31	" WO <sub>3</sub>
1.0841 "	"	0.8377 "	=	77.28	" "
Wolframsäure im Mittel				77.295	" "
0.9981 g	ergaben	0.0866 g	=	8.58	" Na <sub>2</sub> O
1.0841 "	"	0.2160 "	=	8.63	" Na <sub>2</sub> O
Natriumoxyd im Mittel				8.61	"

Es sind dieses Resultate, die vielleicht geeignet sind, die vielfach erörterte Frage<sup>1</sup>, ob die Zusammensetzung des Salzes durch 5Na<sub>2</sub>O · 12WO<sub>3</sub> · 28H<sub>2</sub>O, oder 3Na<sub>2</sub>O · 7WO<sub>3</sub> · 16H<sub>2</sub>O ausgedrückt werden muß, zu entscheiden, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

Berechnet für		Gefunden	Berechnet für	
5Na <sub>2</sub> O	8.61		8.87	3Na <sub>2</sub> O
12WO <sub>3</sub>	77.38	77.29	77.41	7WO <sub>3</sub>
28H <sub>2</sub> O	14.01	13.89	13.73	16H <sub>2</sub> O

Die gefundenen Werte sprechen zu Gunsten der ersteren, von MARIGNAC aufgestellten Formel. Besonders auffällig erscheint es, daß der WO<sub>3</sub>-Gehalt fast genau übereinstimmend gefunden wurde, während er fast bei allen bisher mitgeteilten Analysen erheblich höher ausfiel: molybdänsäurehaltige Wolframsäure kann durch Glühen nicht von Molybdän befreit werden.

*Wissenschaftlich-chem. Laboratorium Berlin N.*

<sup>1</sup> GMELIN KRAUT, *Handbuch* II, 2, S. 130.  
Z. anorg. Chem. I.

## Ein Vorlesungsversuch.

VON CLEMENS WINKLER.

Die Beobachtung BERTAZZI,<sup>1</sup> derzufolge übermangansaures Kalium in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure ozonisierten Sauerstoff entwickelt, ist nicht allein von RUD. BÖTTGER<sup>2</sup> bestätigt, sondern auch für die Anstellung von Experimenten verwertet worden, mit deren Hülfe sich die eminent oxydierende Wirkung des Ozons zeigen läßt. Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum, eine große Anzahl flüchtiger Öle und unter Umständen selbst Leuchtgas lassen sich durch bloße Berührung mit einer kleinen Menge des am Ende eines Glasstabes befindlichen Gemisches der genannten beiden Stoffe augenblicklich zur Entflammung bringen. Man verwendet das übermangansaure Kalium zweckmäßig in getrocknetem, feingepulvertem Zustande und rührt es auf einem Uhrglase mit etwas concentrirter Schwefelsäure zum dünnen Brei an. Die Mischung ist mit Vorsicht zu handhaben, und vor allem müssen die in dieselbe einzutauchenden Glasstäbe gut gereinigt sein. Man verwende nie einen bereits benutzten, also etwa mit einem ätherischen Öle in Berührung gewesenen Glasstab zum zweiten Male, weil sonst beim Eintauchen desselben in die ozonentwickelnde Mischung ein von einem Knall begleitetes Umherschleudern derselben eintreten kann.

Statt, wie HEUMANN<sup>3</sup> empfiehlt, die zu entzündende Flüssigkeit auf Filtrierpapier zu gießen, kann man sie auch in Lampen füllen und sie von deren Docht aufsaugen lassen. Durch bloße Berührung des Dochtes einer Weingeist- oder Petroleumlampe mit der ozonentwickelnden Mischung erfolgt gefahrlos deren Entzündung. Besonders effektiv gestaltet sich das Entflammungsexperiment, wenn man eine kleine, mit etwas weiter Ausflussspitze versehene Spritzflasche mit Äther füllt, ihren Inhalt in möglichster Ausbreitung auf dem Fußboden des Auditoriums umherspritzt und, wenn etwa 50 bis 100 cm ausgeflossen sind, behend den bereits vorher in die erwähnte Mischung getauchten, in der linken Hand bereit gehaltenen Glasstab in den Ätherstrahl einführt. Sofort gelangt dieser zur Entzündung, im gleichen Augenblicke teilt sich diese dem auf eine große Fläche verteilten, in der Verdunstung begriffenen Äther mit, und man sieht eine mächtige Flamme sich über den Fußboden hinwälzen und gleich darauf gefahrlos verschwinden.

*Freiberg (Sachsen), Laboratorium der kgl. Bergakademie.*

<sup>1</sup> BERTAZZI, *Cimento*, **2**. 291; *Jahresber. f. Chem.* (1855) 287.

<sup>2</sup> R. BÖTTGER, *Journ. pr. Chem.* **86**. 377. <sup>3</sup> K. HEUMANN, *Anl. z. Experim.* 610.

# Über eine Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums.

Von

H. L. WELLS,

mit Einschluss ihrer krystallographischen Eigenschaften

von

S. L. PENFIELD.<sup>1</sup>

Mit sieben Figuren.

Im Verlaufe einiger Experimente mit Cäsiumverbindungen ergab der Zusatz von Brom zu einer konzentrierten Lösung von Cäsiumchlorid ein überraschendes Resultat: sofort bildete sich ein so starker, hellgelber Niederschlag, dass die Flüssigkeit beinahe erstarrte. Derselbe löste sich rasch beim Erwärmen, und beim Erkalten schieden sich große, gelblichrot gefärbte Krystalle ab, deren Zusammensetzung zu  $\text{CsClBr}_2$  gefunden wurde. Mit Rücksicht auf die Thatsache, dass  $\text{KJ}_3$ <sup>2</sup> bereits bekannt ist, machte diese Beobachtung wahrscheinlich, dass man eine Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums erhalten könne. Daher wurden Versuche ausgeführt, jedes der folgenden möglichen Glieder solch einer Reihe, die Chlor, Brom und Jod enthielt, darzustellen:

- |                            |                             |
|----------------------------|-----------------------------|
| 1. $\text{CsJ}_3$          | 6. $\text{CsCl}_2\text{J}$  |
| 2. $\text{CsBrJ}_2$        | 7. $\text{CsBr}_3$          |
| 3. $\text{CsBr}_2\text{J}$ | 8. $\text{CsClBr}_2$        |
| 4. $[\text{CsClJ}_2]$      | 9. $\text{CsCl}_2\text{Br}$ |
| 5. $\text{CsClBrJ}$        | 10. $[\text{CsCl}_3]$ .     |

In der That ließen sich mit Ausnahme der beiden in Klammern eingeschlossenen alle Glieder dieser Reihe isolieren.

Da diese acht Trihalogenverbindungen viel weniger löslich sind, als die normalen Halogenide, so bietet ihre Darstellung keine besondere Schwierigkeit dar. Sie krystallisieren sehr gut, besitzen glänzend schöne Farben, und einige zeigen einen unerwarteten Grad von Beständigkeit.

## Darstellungsmethoden.

Jede dieser Verbindungen kann erhalten werden durch Auflösen der normalen Cäsiumhalogenverbindung und der, der Formel ent-

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT. Gleichzeitig in englischer Sprache veröffentlicht im *Amer. J. sc.* 1892.

<sup>2</sup> JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* N. F. 2. 357; JOHNSON, *Chem. Soc. Journ.* (1877), 249.

sprechenden Menge freien Halogens im gleichen Gewicht Wasser oder, im Falle des  $\text{CsBrJ}_2$ , in schwachem Alkohol unter Erwärmen und Abkühlen bis zur Krystallisation. Man wählt am besten dasjenige Cäsiumsalz zur Darstellung der gemischten Trihalogenverbindungen, welches beim Zufügen des oder der Halogene nicht zersetzt wird. In den meisten Fällen ist das Vorhandensein eines Überschusses der normalen Halogenverbindung erwünscht, damit die Auflösung der Halogene, namentlich des Jods, rasch sich vollziehe und die Halogene beim Abkühlen nicht wieder ausgeschieden werden; derselbe Zweck wird auch erreicht, wenn man schwachen Alkohol anwendet. Die Darstellung der einzelnen Körper soll übrigens im folgenden eingehend beschrieben werden.

#### Farbe der Verbindungen.

In der folgenden Tabelle sind die Verbindungen nach ihrer Farbe, von der dunkelsten bis zur hellsten fortschreitend, angeordnet. Wenn nicht anders erwähnt, gilt die Angabe der Farbe nur für grofse Krystalle, da die Körper als Niederschläge oder zu Pulver gerieben, heller gefärbt erscheinen:

$\text{CsJ}_3$ , glänzend schwarz, fast undurchsichtig; Pulver braun.

$\text{CsBrJ}_2$ , dunkel rötlichbraun; dünne Krystalle lassen tiefrotes Licht durch; Pulver dunkelrot.

$\text{CsBr}_2\text{J}$ , tief kirschrot.

$\text{CsClBrJ}$ ,	} gelblichrot; jeder folgende Körper ist etwas gelber gefärbt, als der vorhergehende.
$\text{CsBr}_3$ ,	
$\text{CsClBr}_2$ ,	

$\text{CsCl}_2\text{J}$ ,	} rhombische Varietät: tief orange, rhomboedrische Krystalle: blaß orange.

$\text{CsCl}_2\text{Br}$ , glänzend gelb.

#### Beständigkeit an der Luft.

Die fünf Jod enthaltenden Körper sind viel beständiger als die andern, da sie bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft selbst nach langer Zeit eine kaum merkliche oberflächliche Änderung erleiden. Bei warmem Wetter kann man die Krystalle in einzelnen Fällen eine Woche oder länger an der Luft liegen lassen, ohne daß die geringste Veränderung der Farbe bemerkbar wäre; aber sie zeigen stets einen schwachen Geruch und beginnen schließlic abzublassen. Die drei jodfreien Verbindungen werden an der Luft gewöhnlich schon in wenigen Stunden weiß, aber gerade diese halten sich lange

in gut verschlossenen Gefäßen. Versuche zeigten, daß  $\text{CsBrJ}_2$  schneller weiß wurde, als  $\text{CsBr}_2\text{J}$ , und daß  $\text{CsClBr}_2$  rascher sich zersetzte, als  $\text{CsCl}_2\text{Br}$ . Dies beweist, daß die Beständigkeit der Verbindungen nicht allein von der Flüchtigkeit der darin enthaltenen Halogene abhängt, ein Punkt, der von Wichtigkeit ist für die Konstitution der Körper dieser Gruppe und weiter unten nochmals wird besprochen werden.

### Verhalten beim Erhitzen.

Die folgende Tabelle enthält die Temperaturen der vollkommenen Zersetzung der Verbindungen, welche mit dem Übergang ihrer Farbe in Weiß vollendet ist. Diese Bestimmungen sind nur approximativ, indem der Endpunkt der Zersetzung je nach der Art des Erhitzens etwas verschieden gefunden wird. Ebenso sind die Schmelzpunkte mit aufgeführt; letztere lassen sich durch Erhitzen in offenen Gefäßen scharf bestimmen, aber sie variieren gewöhnlich, wenn man im geschlossenen Rohr erhitzt:

Schmilzt im offenen Rohr (unkorr.)	Schmilzt im geschlossenen Rohr (unkorr.)	Wird weiß im offenen Rohr (approximativ)
$\text{CsJ}_3$ . . . . . $210^\circ$	$201^\circ$ — $208^\circ$	$330^\circ$
$\text{CsBr}_2\text{J}$ . . . $246^\circ$	$243^\circ$ — $248^\circ$	$320^\circ$
$\text{CsClBrJ}$ . . $238^\circ$	$225^\circ$ — $235^\circ$	$290^\circ$
$\text{CsCl}_2\text{J}$ . . . $238^\circ$	$225^\circ$ — $230^\circ$	$290^\circ$
$\text{CsBrJ}_2$ . . . $208^\circ$	$155^\circ$ — $190^\circ$	$260^\circ$
$\text{CsBr}_3$ . . . . wird weiß	$180^\circ$	$160^\circ$
$\text{CsCl}_2\text{Br}$ . . . wird weiß	$205^\circ$	$150^\circ$
$\text{CsClBr}_2$ . . . wird weiß	$191^\circ$	$150^\circ$

### Verhalten gegen Lösungsmittel.

Alle diese Körper, ausgenommen  $\text{CsBrJ}_2$ , welches fast vollständig von Wasser zersetzt wird, können umkrystallisiert werden durch Behandeln mit warmem Wasser und Abkühlen der Lösung. Für gewöhnlich findet dabei eine geringe Zersetzung statt, indem Jod sich abscheidet, dies oder jenes der Halogene sich verflüchtigt.

Alle jodhaltigen Trihalogenverbindungen des Cäsiums sind in Alkohol löslich und lassen sich daraus umkrystallisieren; eine während der Operation auftretende Abscheidung des normalen Halogenides kann durch Zusatz von wenig Wasser zum Alkohol leicht vermieden werden.  $\text{CsJ}_3$  ist viel leichter löslich in Alkohol als in Wasser. Die anderen Jod-Verbindungen, mit Ausnahme des

$\text{CsBrJ}_2$ , welches von Wasser zersetzt wird, sind in Wasser anscheinend leichter löslich. Die jodfreien Körper werden alle von Alkohol zersetzt, wobei sie weisse Rückstände hinterlassen. Mischungen von Alkohol und Wasser bilden gute Lösungsmittel für diese Trihalogenverbindungen.

Äther zeigt keine sofortige Einwirkung auf die beständigeren Körper,  $\text{CsJ}_3$ ,  $\text{CsBr}_2\text{J}$ ,  $\text{CsClBrJ}$  und  $\text{CsCl}_2\text{J}$ , aber er zersetzt alle anderen unter Abscheidung der normalen Halogenverbindungen. Wird  $\text{CsBrJ}_2$  auf diese Weise zersetzt, so erhält man reines  $\text{CsBr}$ .

### Krystallographische Eigenschaften.

Die Cäsium-Trihalogenverbindungen gehören dem rhombischen Systeme an. Die Salze bilden eine isomorphe Gruppe, deren hauptsächlichste Eigenschaften zuerst beschrieben werden sollen, während eine kurze Mitteilung über die einzelnen Individuen nachfolgt.

Die beobachteten Formen sind:

$a$ , 100, $i-\bar{i}$	$g$ , 012, $1/2-\bar{i}$
$b$ , 010, $i-\bar{i}$	$d$ , 011, $1-\bar{i}$
$c$ , 001, $O$	$f$ , 021, $2-\bar{i}$
$m$ , 110, $I$	$e$ , 102, $1/2-\bar{i}$

Von diesen sind  $m$ ,  $d$ ,  $e$  am meisten ausgebildet und bestimmen gewöhnlich den Habitus der Krystalle. Oft herrscht  $m$  oder  $d$  so stark vor, daß die Krystalle in der Richtung der Vertikal- oder Brachyaxen prismatisch erscheinen. Das Doma  $f$  ist häufig vorhanden, jedoch gewöhnlich so klein, daß es auf den Habitus keinen charakteristischen Einfluß ausübt und deshalb an den meisten Figuren weggelassen wurde. Die Fläche  $g$  fand sich nur an  $\text{CsJ}_3$ . Die Pinakoide variieren in ihrer Entwicklung, aber gewöhnlich beobachtet man eines, häufig auch alle drei an ein und demselben Krystall. Pyramidenflächen fehlen; nur in einem Fall (an  $\text{CsBr}_2\text{J}$ ) wurde bei der Untersuchung einer grossen Anzahl von Krystallen eine einzige Pyramidenfläche aufgefunden; diese ersetzte die Kante zwischen  $m$  und  $d$  mit dem Symbol  $132, \frac{3}{2} - \bar{3}$ . Die Spaltbarkeit ist vollkommen, parallel  $c$ .

Eine Vorstellung von der Ähnlichkeit der einzelnen Salze giebt die folgende Tabelle, in welcher die Axen-Verhältnisse<sup>1</sup> und drei

<sup>1</sup> Dieselben sind in zweierlei Weise angegeben: 1. Wie gewöhnlich mit  $\bar{b}$  als Einheit; 2. mit  $\bar{a}$  als Einheit, um die Beziehung zwischen  $\bar{a}$  und  $c$  klarer darzulegen.

der Haupt-Winkel aufgeführt sind. Die gewählten Fundamental-Winkel sind durch ein Sternchen bezeichnet, die anderen berechnet; in allen Fällen zeigten die Messungen grofse Übereinstimmung.

		I.	II.
		$a : b : c$	$a : b : c$
Jodhaltige Reihe	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsJ}_3 \\ \text{CsBrJ}_2 \\ \text{CsBr}_2\text{J} \\ \text{CsClBrJ} \\ \text{CsCl}_2\text{J} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6824 : 1 : 1.1051 \\ 0.6916 : 1 : 1.1419 \\ 0.7203 : 1 : 1.1667 \\ 0.7230 : 1 : 1.1760 \\ 0.7373 : 1 : 1.1920 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.4655 : 1.6196 \\ 1 : 1.4460 : 1.6511 \\ 1 : 1.3882 : 1.6196 \\ 1 : 1.3831 : 1.6268 \\ 1 : 1.3563 : 1.6167 \end{array} \right.$
Jodfreie Reihe	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsBr}_3 \\ \text{CsClBr}_2 \\ \text{CsCl}_2\text{Br} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6873 : 1 : 1.0581 \\ 0.699 : 1 : \dots \\ 0.7186 : 1 : 1.1237 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.4550 : 1.5395 \\ 1 : 1.430 : \dots \\ 1 : 1.3917 : 1.5638 \end{array} \right.$

$$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0 \quad d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1 \quad e \wedge e, 012 \wedge \bar{1}02.$$

CsJ <sub>3</sub>	*68° 37'	*95° 43'	78° 0'
CsBrJ <sub>2</sub>	*69 20	97 34	*79 5
CsBr <sub>2</sub> J	*71 32	*98 48	78 0
CsClBrJ	*71 44	*99 15	78 15
CsCl <sub>2</sub> J	72 48	*100 1	*77 54
CsBr <sub>3</sub>	*69 0	*93 14	75 10
CsClBr <sub>2</sub>	*69 56		
CsCl <sub>2</sub> Br	*71 24	*96 40	76 0

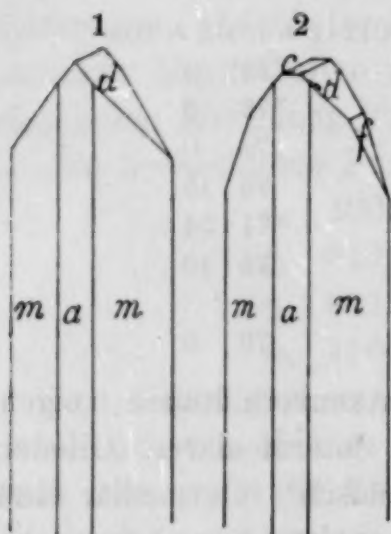
CsJ<sub>3</sub> und CsBr<sub>3</sub> haben fast identische Axenverhältnisse; eigentlich bleibt es, dafs die „chemisch“ intermediären Glieder, CsBrJ<sub>2</sub> und CsBr<sub>2</sub>J, nicht auch „krystallographisch“ intermediär sind.

Eine recht bemerkenswerte Beziehung existiert zwischen den ersten fünf jodhaltigen Verbindungen, welche in der Tabelle nach der Gröfse ihres Molekulargewichtes angeordnet sind. Das Verhältnis zweier Axen bleibt beinahe vollkommen konstant, während die dritte variiert.<sup>1</sup> Genau dieselbe Relation besteht zwischen den drei jodfreien Verbindungen, jedoch ist in dieser Reihe das Verhältnis der beiden konstanten Axen etwas verschieden von dem entsprechenden Verhältnis bei den jodhaltigen Verbindungen.

Stellt man nun alle brom- resp. chlorhaltigen Verbindungen gleichfalls nach der Gröfse des Molekulargewichtes zusammen, so erhält man keine solche symmetrische Reihe von Axenverhältnissen. Dies führt zu dem Schluss, dafs die beiden in der Tabelle aufgeführten Reihen eine besondere Bedeutung haben, und dafs das Jod

<sup>1</sup> Einige Reihen von organischen Verbindungen mit analogen Axenverhältnissen sind beobachtet worden von GROTH, Ber. 3. 449, und HINTZE, Ber. 6. 593.

mit dem höchsten Atomgewicht in der ersten Reihe, ebenso wie das Brom in der zweiten, bei der Konstitution der Verbindungen eine wichtige Rolle spielt. Da einige der letzteren nur ein einziges Halogenatom von höchstem Atomgewicht enthalten, so folgt, daß dieses eine Atom stets einen Einfluß auf die Symmetrie der Reihen ausübt. Eine solche besondere Stellung eines Jod- oder Brom-Atoms kann dadurch erklärt werden, daß dasselbe entweder mit dem Cäsium, oder mit einem der anderen Halogenatome fest verbunden ist. Diese Betrachtungen machen es wahrscheinlich, daß die drei Halogenatome im Molekül der Verbindungen nicht die gleiche Stellung einnehmen, daß daher die beschriebenen Trihalogenverbindungen keine Salze des dreiwertigen Cäsiums sind, sondern eine andere Struktur besitzen.



$\text{CsJ}_3$ . — Von diesem Salz wurden aus wässriger, sowie aus alkoholischer Lösung erhaltene Krystalle untersucht. Aus Wasser krystallisiert der Körper mit den Formen  $a$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$  und  $f$ . Der Habitus ist, da nadelförmig, verschieden von dem der anderen Glieder der Reihe; er zeigt  $a$  und  $m$  in der prismatischen Zone mit  $d$  als Endfläche, Fig. 1, oder mit  $c$ ,  $d$  und  $f$ , Fig. 2. Die Krystallflächen gaben keine gute Reflexion, jedoch stimmten die besten Messungen einer Zahl ausgewählter Krystalle genau mit den

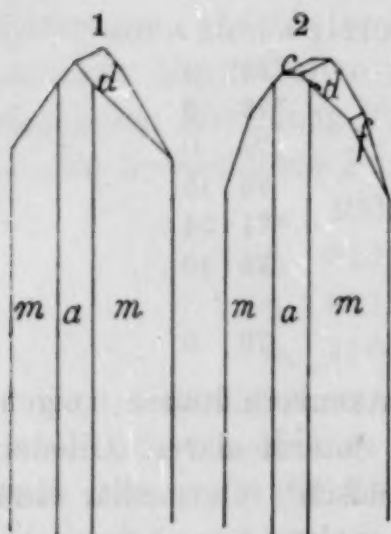
in der Tabelle gegebenen Werten. Die untersuchten Krystalle besaßen eine Länge von 20 bis 30 mm und selten einen Durchmesser über 2 mm. An den Krystallen des Körpers aus Alkohol wurden die Formen  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $g$ ,  $d$ ,  $f$  und  $e$  beobachtet. Der



Habitus ergibt sich aus Fig. 3. Die Krystalle lagern sich gern parallel aneinander, wodurch sie Platten mit großer  $a$ -Fläche bilden, während die einzelnen Individuen klein sind, mit höchstens einem Durchmesser von 3 mm. Die Krystallflächen reflektierten ausgezeichnet. Die Krystalle selbst sind schwarz, lassen nur an den dünnsten Kanten bräunlichrotes Licht durch und sind für die optische Untersuchung zu undurchsichtig.

$\text{CsBrJ}_2$ . — An zwei verschiedenen Proben dieses Salzes wurden die Formen  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $f$  und  $e$  beobachtet.

mit dem höchsten Atomgewicht in der ersten Reihe, ebenso wie das Brom in der zweiten, bei der Konstitution der Verbindungen eine wichtige Rolle spielt. Da einige der letzteren nur ein einziges Halogenatom von höchstem Atomgewicht enthalten, so folgt, daß dieses eine Atom stets einen Einfluß auf die Symmetrie der Reihen ausübt. Eine solche besondere Stellung eines Jod- oder Brom-Atoms kann dadurch erklärt werden, daß dasselbe entweder mit dem Cäsium, oder mit einem der anderen Halogenatome fest verbunden ist. Diese Betrachtungen machen es wahrscheinlich, daß die drei Halogenatome im Molekül der Verbindungen nicht die gleiche Stellung einnehmen, daß daher die beschriebenen Trihalogenverbindungen keine Salze des dreiwertigen Cäsiums sind, sondern eine andere Struktur besitzen.



$\text{CsJ}_3$ . — Von diesem Salz wurden aus wässriger, sowie aus alkoholischer Lösung erhaltene Krystalle untersucht. Aus Wasser krystallisiert der Körper mit den Formen  $a$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$  und  $f$ . Der Habitus ist, da nadelförmig, verschieden von dem der anderen Glieder der Reihe; er zeigt  $a$  und  $m$  in der prismatischen Zone mit  $d$  als Endfläche, Fig. 1, oder mit  $c$ ,  $d$  und  $f$ , Fig. 2. Die Krystallflächen gaben keine gute Reflexion, jedoch stimmten die besten Messungen einer Zahl ausgewählter Krystalle genau mit den

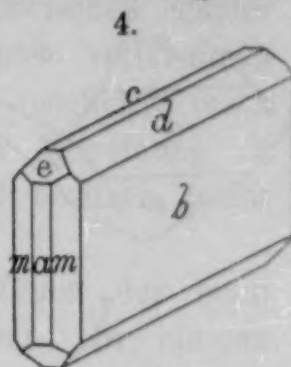
in der Tabelle gegebenen Werten. Die untersuchten Krystalle besaßen eine Länge von 20 bis 30 mm und selten einen Durchmesser über 2 mm. An den Krystallen des Körpers aus Alkohol wurden die Formen  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $g$ ,  $d$ ,  $f$  und  $e$  beobachtet. Der



Habitus ergibt sich aus Fig. 3. Die Krystalle lagern sich gern parallel aneinander, wodurch sie Platten mit großer  $a$ -Fläche bilden, während die einzelnen Individuen klein sind, mit höchstens einem Durchmesser von 3 mm. Die Krystallflächen reflektierten ausgezeichnet. Die Krystalle selbst sind schwarz, lassen nur an den dünnsten Kanten bräunlichrotes Licht durch und sind für die optische Untersuchung zu undurchsichtig.

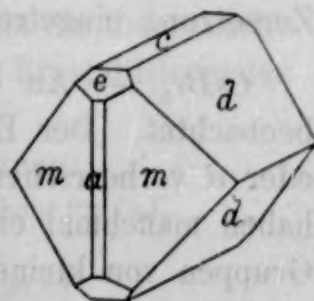
$\text{CsBrJ}_2$ . — An zwei verschiedenen Proben dieses Salzes wurden die Formen  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $f$  und  $e$  beobachtet.

Die Krystalle bilden dünne Tafeln, etwas verlängert nach der Richtung der Brachyaxe, Fig. 4. Dieses Salz ist das einzige der fünf von der ersten Reihe (siehe Tabelle), bei welchem der Winkel  $e \wedge e$  beträchtlich von  $78^\circ$  abweicht. Die Abweichung beträgt etwas mehr als einen Grad, und doch ist dieselbe, aller Wahrscheinlichkeit nach, nicht etwa einer Unvollkommenheit der Krystalle oder auch einer Ungenauigkeit der Messungen zuzuschreiben, denn von zwei verschiedenen Darstellungen herührende Krystalle gaben, bei guter Reflexion, fast identische Resultate der Messungen. Die Dicke der Krystalle beträgt nur einen Teil eines Millimeters, die Länge (in der Richtung der Brachyaxe) nicht über 10 mm. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen die Tafeln entschiedenen Pleochroismus. Für Strahlen parallel der  $c$ -Axe ist die Farbe dunkelbraun, fast undurchsichtig, während solche parallel der  $a$ -Axe schön rötlichbraun erscheinen. Ein ähnlicher, aber weniger scharf hervortretender Pleochroismus liefs sich beobachten bei den übrigen Salzen der Reihe; die Erscheinung konnte jedoch wegen der Schwierigkeit, nach dem Pinakoid orientierte Spaltflächen herzustellen, nicht genügend untersucht werden. In konvergent polarisiertem Licht sind die Phänomene nicht besonders gut erkennbar; allein an den Tafeln von  $\text{CsBr}_2\text{J}$  trat deutlich eine Bisektrix mit stumpfem Winkel auf, indem das Makropinakoid  $a$  als Ebene der optischen Axe sich erwies.



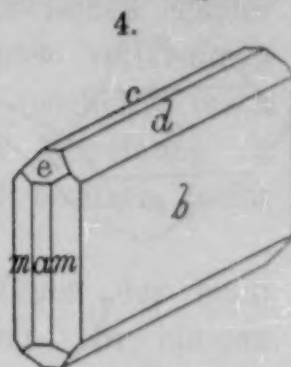
$\text{CsBr}_2\text{J}$ . — Dieses Salz zeigte die Formen  $a$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $f$  und  $e$ . Der Habitus geht aus Fig. 5 hervor. Die Krystalle waren glänzend und gaben ausgezeichnete Reflexbilder. Die zu den Messungen benutzten Individuen hatten ungefähr 3 mm größten Durchmesser.

$\text{CsClBrJ}$ . — Beobachtet wurden die Formen  $b$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $f$  und  $e$ . Der Habitus ist wie in Fig. 5 aber bedeutend länger, oder prismatisch nach der Brachyaxe. Der Durchmesser der Krystalle beträgt gegen 2 mm ihre Länge 10 mm.



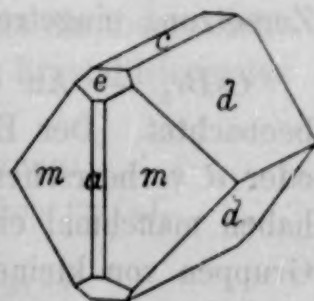
$\text{CsCl}_2\text{J}$ . — Die Verbindung ist dimorph. An der rhombischen Modification beobachtete man die Formen  $a$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $f$  und  $e$ , wobei  $m$  und  $f$  gewöhnlich fehlen. Fig. 6 zeigt den Habitus der Krystalle, deren Durchmesser ungefähr 2 mm ist.

Die Krystalle bilden dünne Tafeln, etwas verlängert nach der Richtung der Brachyaxe, Fig. 4. Dieses Salz ist das einzige der fünf von der ersten Reihe (siehe Tabelle), bei welchem der Winkel  $e \wedge e$  beträchtlich von  $78^\circ$  abweicht. Die Abweichung beträgt etwas mehr als einen Grad, und doch ist dieselbe, aller Wahrscheinlichkeit nach, nicht etwa einer Unvollkommenheit der Krystalle oder auch einer Ungenauigkeit der Messungen zuzuschreiben, denn von zwei verschiedenen Darstellungen herührende Krystalle gaben, bei guter Reflexion, fast identische Resultate der Messungen. Die Dicke der Krystalle beträgt nur einen Teil eines Millimeters, die Länge (in der Richtung der Brachyaxe) nicht über 10 mm. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen die Tafeln entschiedenen Pleochroismus. Für Strahlen parallel der  $c$ -Axe ist die Farbe dunkelbraun, fast undurchsichtig, während solche parallel der  $a$ -Axe schön rötlichbraun erscheinen. Ein ähnlicher, aber weniger scharf hervortretender Pleochroismus liefs sich beobachten bei den übrigen Salzen der Reihe; die Erscheinung konnte jedoch wegen der Schwierigkeit, nach dem Pinakoid orientierte Spaltflächen herzustellen, nicht genügend untersucht werden. In konvergent polarisiertem Licht sind die Phänomene nicht besonders gut erkennbar; allein an den Tafeln von  $\text{CsBr}_2\text{J}$  trat deutlich eine Bisektrix mit stumpfem Winkel auf, indem das Makropinakoid  $a$  als Ebene der optischen Axe sich erwies.

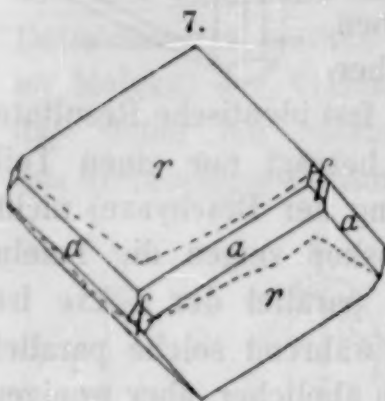
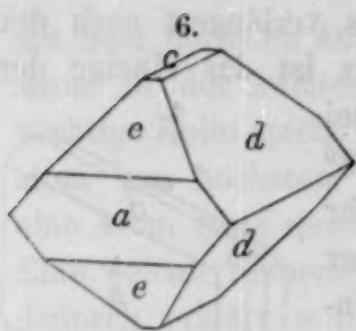


$\text{CsBr}_2\text{J}$ . — Dieses Salz zeigte die Formen  $a$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $f$  und  $e$ . Der Habitus geht aus Fig. 5 hervor. Die Krystalle waren glänzend und gaben ausgezeichnete Reflexbilder. Die zu den Messungen benutzten Individuen hatten ungefähr 3 mm größten Durchmesser.

$\text{CsClBrJ}$ . — Beobachtet wurden die Formen  $b$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $f$  und  $e$ . Der Habitus ist wie in Fig. 5 aber bedeutend länger, oder prismatisch nach der Brachyaxe. Der Durchmesser der Krystalle beträgt gegen 2 mm ihre Länge 10 mm.



$\text{CsCl}_2\text{J}$ . — Die Verbindung ist dimorph. An der rhombischen Modification beobachtete man die Formen  $a$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $f$  und  $e$ , wobei  $m$  und  $f$  gewöhnlich fehlen. Fig. 6 zeigt den Habitus der Krystalle, deren Durchmesser ungefähr 2 mm ist.



Die hexagonal-rhomboedrische Varietät krystallisiert in merkwürdig sattelförmigen Blättchen, die nur an den Kanten glänzende Flächen besitzen. Beobachtete Formen sind:  $r(1.10\bar{1}1)$ ,  $f(-2.02\bar{2}1)$  u.  $a(i-2.11\bar{2}0)$ , Fig. 7. Nur der Teil ist vollkommen ausgebildet, welcher zwischen die punktierten Linien eingeschlossen ist, da die oberen und unteren Winkel der Rhomboederflächen durch unregelmäßig gekrümmte Aufwachsungen abgestumpft erscheinen. Bei ihrem Wachstum legen sich die Individuen einer ganzen Reihe von Krystallen mit ähnlicher Orientierung aneinander in der Richtung der Vertikalaxe. Die Blättchen haben einen Durchmesser von ungefähr 6 mm. Den Messungen zu Grunde gelegt wurde:

$r \wedge r$ , über  $a$ ,  $10\bar{1}1 \wedge 01\bar{1}1 = 99^\circ 48'$ , was für die Vertikalaxe,  $c = 0.96363$  ergibt. Ferner wurden folgende Messungen ausgeführt:

$a \wedge a = 60^\circ 0'$ ,  $60^\circ 1'$ ,  $59^\circ 59'$ ; berechnet  $60^\circ 0'$

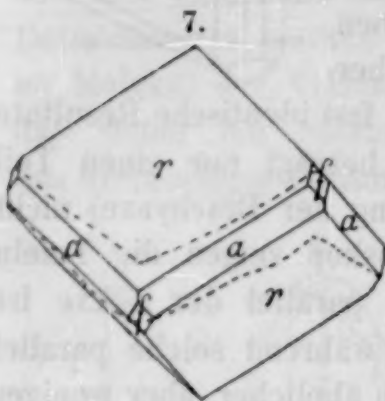
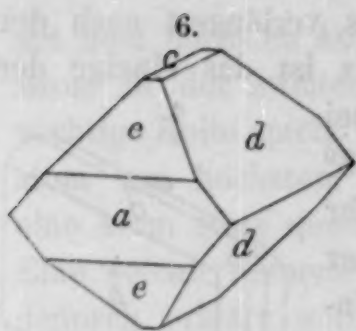
$a \wedge f$ ,  $12\bar{1}0 \wedge 02\bar{2}1 = 37^\circ 45'$ ; berechnet  $37^\circ 49'$ .

Die anderen jodfreien Verbindungen sind viel unbeständiger, als die eben beschriebenen. Wenn man die Messungen in einem kalten Raum ausführt, so sind die erhaltenen Resultate sehr zufriedenstellend, weil dann die Krystalle genug Oberflächenglanz behalten, um gut zu reflektieren, selbst für den Fall, daß schon teilweise Zersetzung eingetreten ist.

$CsBr_3$ . — An diesem Salz wurden die Formen  $b$ ,  $m$  und  $d$  beobachtet. Der Habitus ist kurz prismatisch, indem entweder  $m$  oder  $d$  vorherrschen, während  $b$  meistens fehlt. Einzelne Krystalle haben manchmal eine Länge von 10 mm, doch finden sich meistens Gruppen von kleinen Krystallen.

$CsClBr_2$ . — Das Salz zeigt nur die Formen  $m$  und  $c$ . Der Habitus ist kurz, derbprismatisch. Einzelne Krystalle erreichen bisweilen eine Länge von 15 mm.

$CsCl_2Br$ . — Die beobachteten Formen sind:  $c$ ,  $m$  und  $d$ . Es krystallisiert in derben, über 10 mm langen Prismen mit Endflächen wie in Fig. 1.



Die hexagonal-rhomboedrische Varietät krystallisiert in merkwürdig sattelförmigen Blättchen, die nur an den Kanten glänzende Flächen besitzen. Beobachtete Formen sind:  $r(1.10\bar{1}1)$ ,  $f(-2.02\bar{2}1)$  u.  $a(i-2.11\bar{2}0)$ , Fig. 7. Nur der Teil ist vollkommen ausgebildet, welcher zwischen die punktierten Linien eingeschlossen ist, da die oberen und unteren Winkel der Rhomboederflächen durch unregelmäßig gekrümmte Aufwachsungen abgestumpft erscheinen. Bei ihrem Wachstum legen sich die Individuen einer ganzen Reihe von Krystallen mit ähnlicher Orientierung aneinander in der Richtung der Vertikalaxe. Die Blättchen haben einen Durchmesser von ungefähr 6 mm. Den Messungen zu Grunde gelegt wurde:

$r \wedge r$ , über  $a$ ,  $10\bar{1}1 \wedge 01\bar{1}1 = 99^\circ 48'$ , was für die Vertikalaxe,  $c = 0.96363$  ergibt. Ferner wurden folgende Messungen ausgeführt:

$a \wedge a = 60^\circ 0'$ ,  $60^\circ 1'$ ,  $59^\circ 59'$ ; berechnet  $60^\circ 0'$

$a \wedge f$ ,  $12\bar{1}0 \wedge 02\bar{2}1 = 37^\circ 45'$ ; berechnet  $37^\circ 49'$ .

Die anderen jodfreien Verbindungen sind viel unbeständiger, als die eben beschriebenen. Wenn man die Messungen in einem kalten Raum ausführt, so sind die erhaltenen Resultate sehr zufriedenstellend, weil dann die Krystalle genug Oberflächenglanz behalten, um gut zu reflektieren, selbst für den Fall, daß schon teilweise Zersetzung eingetreten ist.

$CsBr_3$ . — An diesem Salz wurden die Formen  $b$ ,  $m$  und  $d$  beobachtet. Der Habitus ist kurz prismatisch, indem entweder  $m$  oder  $d$  vorherrschen, während  $b$  meistens fehlt. Einzelne Krystalle haben manchmal eine Länge von 10 mm, doch finden sich meistens Gruppen von kleinen Krystallen.

$CsClBr_2$ . — Das Salz zeigt nur die Formen  $m$  und  $c$ . Der Habitus ist kurz, derbprismatisch. Einzelne Krystalle erreichen bisweilen eine Länge von 15 mm.

$CsCl_2Br$ . — Die beobachteten Formen sind:  $c$ ,  $m$  und  $d$ . Es krystallisiert in derben, über 10 mm langen Prismen mit Endflächen wie in Fig. 1.

### Analytische Methoden.

Die zur Analyse benutzten Proben wurden zwischen Papier abgepresst. Das Trocknen war aber nicht immer vollkommen einwurfsfrei, da auf der einen Seite die Operation möglichst rasch vorgenommen werden mußte, um zu weitgehende Zersetzung zu vermeiden, andererseits die Krystalle die Eigenschaft besitzen, leicht Flüssigkeiten einzuschließen.

Das Cäsium wurde immer bestimmt durch Wägen der beim Erhitzen entstehenden normalen Halogenverbindung. In einigen Fällen, in das denen resultierende normale Halogenid spurenweise durch ein höheres Halogen verunreinigt war, wurde dieses wieder durch das ursprüngliche vor dem Wägen ersetzt. Bei Anwesenheit von zwei Halogenen führte man die Bestimmung derselben in gewohnter Weise aus, indem die Silbersalze gewogen und ihr Gewichtsverlust nach dem Erhitzen im Chlorstrom ermittelt wurden. In den Fällen, wo alle drei Halogene vorhanden waren, arbeitete man nach der außerordentlich empfehlenswerten Methode, welche GOOCH und ENSIGN<sup>1</sup> beschrieben haben.

#### $CsJ_3$ .

Diese Verbindung kann dargestellt werden durch Auflösen von einem Viertel der theoretischen Menge an Jod in einer Lösung von einem Teil Cäsiumjodid in zehn Teilen Wasser. Gewöhnlich setzen sich glänzende, dünne Krystalle an. Bei Verwendung einer größeren Menge Jods scheidet sich der Körper meistens in Form krystalliner Blättchen ohne bestimmte Flächen ab; dieselben sind vielleicht eine dimorphe Form des Salzes. Wenn schwacher Alkohol an Stelle von Wasser als Lösungsmittel benutzt wird, so kann man die theoretische Menge Jod anwenden, und es wird ein schön krystallisierendes Produkt erhalten.

Die folgenden Zahlen zeigen die Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für $CsJ_3$
	dünne Krystalle	Blättchen	
Cäsium	25.41	23.71	25.88
Jod	72.67	—	74.12

Wenn man Jod in einer warmen wässerigen Lösung von Cäsiumjodid auflöst, oder, wenn man  $CsJ_3$  in warmem Wasser zu lösen versucht, dann bildet sich gegen 73° eine schwere, schwarze Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer krystallinen Masse erstarrt.

<sup>1</sup> Amer. Chem. Journ. 3. 145, (1890).

### Analytische Methoden.

Die zur Analyse benutzten Proben wurden zwischen Papier abgepresst. Das Trocknen war aber nicht immer vollkommen einwurfsfrei, da auf der einen Seite die Operation möglichst rasch vorgenommen werden mußte, um zu weitgehende Zersetzung zu vermeiden, andererseits die Krystalle die Eigenschaft besitzen, leicht Flüssigkeiten einzuschließen.

Das Cäsium wurde immer bestimmt durch Wägen der beim Erhitzen entstehenden normalen Halogenverbindung. In einigen Fällen, in das denen resultierende normale Halogenid spurenweise durch ein höheres Halogen verunreinigt war, wurde dieses wieder durch das ursprüngliche vor dem Wägen ersetzt. Bei Anwesenheit von zwei Halogenen führte man die Bestimmung derselben in gewohnter Weise aus, indem die Silbersalze gewogen und ihr Gewichtsverlust nach dem Erhitzen im Chlorstrom ermittelt wurden. In den Fällen, wo alle drei Halogene vorhanden waren, arbeitete man nach der außerordentlich empfehlenswerten Methode, welche GOOCH und ENSIGN<sup>1</sup> beschrieben haben.

#### $CsJ_3$ .

Diese Verbindung kann dargestellt werden durch Auflösen von einem Viertel der theoretischen Menge an Jod in einer Lösung von einem Teil Cäsiumjodid in zehn Teilen Wasser. Gewöhnlich setzen sich glänzende, dünne Krystalle an. Bei Verwendung einer größeren Menge Jods scheidet sich der Körper meistens in Form krystalliner Blättchen ohne bestimmte Flächen ab; dieselben sind vielleicht eine dimorphe Form des Salzes. Wenn schwacher Alkohol an Stelle von Wasser als Lösungsmittel benutzt wird, so kann man die theoretische Menge Jod anwenden, und es wird ein schön krystallisierendes Produkt erhalten.

Die folgenden Zahlen zeigen die Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für $CsJ_3$
	dünne Krystalle	Blättchen	
Cäsium	25.41	23.71	25.88
Jod	72.67	—	74.12

Wenn man Jod in einer warmen wässerigen Lösung von Cäsiumjodid auflöst, oder, wenn man  $CsJ_3$  in warmem Wasser zu lösen versucht, dann bildet sich gegen 73° eine schwere, schwarze Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer krystallinen Masse erstarrt.

<sup>1</sup> Amer. Chem. Journ. 3. 145, (1890).

Dieselbe enthält mehr Jod als  $\text{CsJ}_3$  und besteht wahrscheinlich aus einem höheren Polyjodid. Analysen der Substanz ergaben wechselnde Resultate, jedoch näherten sich die meisten der Formel  $\text{CsJ}_7$ , einem Körper von unbekannter Konstitution. Bemerkenswert ist der niedere Schmelzpunkt der Substanz, da  $\text{CsJ}_3$  bei  $210^\circ$  und Jod bei  $114^\circ$  schmilzt.

Um die Löslichkeit von  $\text{CsJ}_3$  in einer wässerigen Lösung von Jodcäsium zu bestimmen, wurde die Mutterlauge einer bei ungefähr  $20^\circ$  erfolgten Krystallisation analysiert. Es fanden sich:

$\text{CsJ}$  16.99 Procent.

J (frei) 0.416 Procent oder  $\text{CsJ}_3$  0.842 Procent.

Das spezifische Gewicht dieser Mutterlauge war 1.154, daher enthielt 1 ccm 0.0097 g  $\text{CsJ}_3$ . Der Körper ist so unlöslich, dafs, für den Fall wir das Jodkalium bei der Bereitung volumetrischer Jodlösung durch Jodcäsium ersetzten, bei gewöhnlicher Temperatur nur eine annähernd  $\frac{1}{24}$  Normal-Lösung erhalten könnten.

#### $\text{CsBrJ}_2$ .

Jod löst sich in einer heißen wässerigen Lösung von Cäsiumbromid in beträchtlicher Menge auf, aber beim Abkühlen scheidet es sich fact vollständig wieder aus. Es ist deshalb notwendig, ein Gemisch von Alkohol und Wasser zur Darstellung dieses Trihalogenides zu verwenden. Eine gute Ausbeute wurde erhalten, als man die Hälfte der theoretischen Menge Jods in einer Lösung von einem Teil Bromcäsium in zwei Teilen Wasser und einem (Volum-) Teil Alkohol auflöste.

Die folgenden Daten zeigen die Zusammensetzung der Krystalle:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CsBrJ}_2$
Cäsium	28.54	28.48
Brom	18.11	17.13
Jod	52.01	54.39

#### $\text{CsBr}_2\text{J}$ .

Man erhält den Körper durch Auflösen der theoretischen Mengen von Brom und Jod in einer Lösung von einem Teil Bromcäsium in zehn Teilen Wasser. Ein bedeutender Überschufs an Brom verhindert seine Bildung nicht.

Die Krystalle haben folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CsBr}_2\text{J}$
Cäsium	31.32	31.67
Brom	37.63	38.09
Jod	29.57	30.24

Dieselbe enthält mehr Jod als  $\text{CsJ}_3$  und besteht wahrscheinlich aus einem höheren Polyjodid. Analysen der Substanz ergaben wechselnde Resultate, jedoch näherten sich die meisten der Formel  $\text{CsJ}_7$ , einem Körper von unbekannter Konstitution. Bemerkenswert ist der niedere Schmelzpunkt der Substanz, da  $\text{CsJ}_3$  bei  $210^\circ$  und Jod bei  $114^\circ$  schmilzt.

Um die Löslichkeit von  $\text{CsJ}_3$  in einer wässerigen Lösung von Jodcäsium zu bestimmen, wurde die Mutterlauge einer bei ungefähr  $20^\circ$  erfolgten Krystallisation analysiert. Es fanden sich:

$\text{CsJ}$  16.99 Procent.

J (frei) 0.416 Procent oder  $\text{CsJ}_3$  0.842 Procent.

Das spezifische Gewicht dieser Mutterlauge war 1.154, daher enthielt 1 ccm 0.0097 g  $\text{CsJ}_3$ . Der Körper ist so unlöslich, dafs, für den Fall wir das Jodkalium bei der Bereitung volumetrischer Jodlösung durch Jodcäsium ersetzten, bei gewöhnlicher Temperatur nur eine annähernd  $\frac{1}{24}$  Normal-Lösung erhalten könnten.

#### $\text{CsBrJ}_2$ .

Jod löst sich in einer heißen wässerigen Lösung von Cäsiumbromid in beträchtlicher Menge auf, aber beim Abkühlen scheidet es sich fact vollständig wieder aus. Es ist deshalb notwendig, ein Gemisch von Alkohol und Wasser zur Darstellung dieses Trihalogenides zu verwenden. Eine gute Ausbeute wurde erhalten, als man die Hälfte der theoretischen Menge Jods in einer Lösung von einem Teil Bromcäsium in zwei Teilen Wasser und einem (Volum-) Teil Alkohol auflöste.

Die folgenden Daten zeigen die Zusammensetzung der Krystalle:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CsBrJ}_2$
Cäsium	28.54	28.48
Brom	18.11	17.13
Jod	52.01	54.39

#### $\text{CsBr}_2\text{J}$ .

Man erhält den Körper durch Auflösen der theoretischen Mengen von Brom und Jod in einer Lösung von einem Teil Bromcäsium in zehn Teilen Wasser. Ein bedeutender Überschufs an Brom verhindert seine Bildung nicht.

Die Krystalle haben folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CsBr}_2\text{J}$
Cäsium	31.32	31.67
Brom	37.63	38.09
Jod	29.57	30.24

Die Löslichkeit dieses Körpers in Wasser wurde annähernd bestimmt durch Titration der freien Halogene in der Mutterlauge von einer Krystallisation bei ungefähr 20°. Die gefundene Menge entsprach 4.45 Procent an  $\text{CsBr}_2\text{J}$ .

$[\text{CsClJ}_2]$ .

Wiederholte Versuche, diese Substanz durch Benutzung konzentrierter Lösungen von Chlorcäsium und Jod in Gemischen von Wasser und Alkohol, sowie durch starkes Abkühlen darzustellen, verliefen ohne Resultat.

$\text{CsClBrJ}$ .

Die Verbindung entsteht beim Auflösen von ungefähr einem Viertel der theoretischen Menge an Brom und Jod in einer Lösung von einem Teil Chlorcäsium in fünf Teilen Wasser. Wendet man keinen Überschuss von Chlorcäsium an, so enthält das Produkt zu wenig Chlor und zu viel Brom.

Eine Analyse des so erhaltenen Körpers ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CsClBrJ}$
Cäsium	34.24	35.42
Chlor	9.36	9.45
Brom	19.96	21.30
Jod	32.36	33.83

Durch Anwendung eines grossen Überschusses an Brom erhält man ein unreines Produkt, wie die folgenden Zahlen beweisen:

	Gefunden
Cäsium	36.11
Chlor	9.36
Brom	27.70
Jod	24.83

Beim Umkrystallisieren des  $\text{CsClBrJ}$  bildet sich eine Substanz von dunklerer roter Farbe, wobei manchmal etwas Jod sich abscheidet. Folgende, durch Umkrystallisieren entstandene Produkte wurden analysiert:

A. war einmal umkrystallisiert. B. war dreimal krystallisiert worden; bei der letzten Operation wurde etwas Alkohol zugefügt, um Jod in Lösung zu halten. C hatte man fünfmal umkrystallisiert, jedesmal mit dem Zusatz eines grossen Überschusses an Brom.

	A.	B.	C.	Berechnet für $\text{CsClBrJ}$	Berechnet für $\text{CsBr}_2\text{J}$
Cäsium	32.69	33.22	—	35.42	31.67
Chlor	3.32	5.02	2.70	9.45	0.00
Brom	31.56	28.30	32.50	21.30	38.09
Jod	30.91	31.78	30.99	33.83	30.24

Die Löslichkeit dieses Körpers in Wasser wurde annähernd bestimmt durch Titration der freien Halogene in der Mutterlauge von einer Krystallisation bei ungefähr 20°. Die gefundene Menge entsprach 4.45 Procent an  $\text{CsBr}_2\text{J}$ .

$[\text{CsClJ}_2]$ .

Wiederholte Versuche, diese Substanz durch Benutzung konzentrierter Lösungen von Chlorcäsium und Jod in Gemischen von Wasser und Alkohol, sowie durch starkes Abkühlen darzustellen, verliefen ohne Resultat.

$\text{CsClBrJ}$ .

Die Verbindung entsteht beim Auflösen von ungefähr einem Viertel der theoretischen Menge an Brom und Jod in einer Lösung von einem Teil Chlorcäsium in fünf Teilen Wasser. Wendet man keinen Überschuss von Chlorcäsium an, so enthält das Produkt zu wenig Chlor und zu viel Brom.

Eine Analyse des so erhaltenen Körpers ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CsClBrJ}$
Cäsium	34.24	35.42
Chlor	9.36	9.45
Brom	19.96	21.30
Jod	32.36	33.83

Durch Anwendung eines grossen Überschusses an Brom erhält man ein unreines Produkt, wie die folgenden Zahlen beweisen:

	Gefunden
Cäsium	36.11
Chlor	9.36
Brom	27.70
Jod	24.83

Beim Umkrystallisieren des  $\text{CsClBrJ}$  bildet sich eine Substanz von dunklerer roter Farbe, wobei manchmal etwas Jod sich abscheidet. Folgende, durch Umkrystallisieren entstandene Produkte wurden analysiert:

A. war einmal umkrystallisiert. B. war dreimal krystallisiert worden; bei der letzten Operation wurde etwas Alkohol zugefügt, um Jod in Lösung zu halten. C hatte man fünfmal umkrystallisiert, jedesmal mit dem Zusatz eines grossen Überschusses an Brom.

	A.	B.	C.	Berechnet für $\text{CsClBrJ}$	Berechnet für $\text{CsBr}_2\text{J}$
Cäsium	32.69	33.22	—	35.42	31.67
Chlor	3.32	5.02	2.70	9.45	0.00
Brom	31.56	28.30	32.50	21.30	38.09
Jod	30.91	31.78	30.99	33.83	30.24

Diese Analysen zeigen, daß die beim Umkrystallisieren sich bildenden Produkte in ihrer Zusammensetzung  $\text{CsBr}_2\text{J}$  sich nähern, daß aber zugleich ein Teil des Chlors hartnäckig festgehalten wird. Der im Falle C angewandte Überschufs an Brom blieb anscheinend ohne Einwirkung, wahrscheinlich weil Cäsium und Jod dabei in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Deshalb wird auch, wie die oben gegebene Analyse beweist, bei Anwendung eines Überschusses an Brom, um das  $\text{CsClBrJ}$  in Gegenwart von viel Chlorcäsium darzustellen, das resultierende Produkt durch  $\text{CsClBr}_2$  verunreinigt.

*$\text{CsCl}_2\text{J}$ .*

Der Körper ist dimorph; die Krystallform hängt jedenfalls davon ab, ob in der Lösung, aus der er krystallisiert, ein großer Überschufs an Cäsiumchlorid vorhanden ist oder nicht.

Die rhomboedrische Varietät wird gewöhnlich erhalten durch Hinzufügen von Jod im Verhältnis von einem Atom zu einem Molekul Chlorcäsium, gelöst in ungefähr zehn Teilen Wasser, darauf folgendes Hindurchleiten von Chlor durch die nahezu zum Sieden erhitzte Lösung, bis das Jod eben sich auflöst, und schließliches Abkühlen. Wird ein Überschufs von Chlor angewendet, dann bildet sich  $\text{CsCl}_4\text{J}$ , welches dem von FILHOL<sup>1</sup> entdeckten  $\text{KCl}_4\text{J}$  entspricht. Diese neue Cäsiumverbindung soll in einer später zu veröffentlichenden Abhandlung gemeinsam mit einigen anderen, neuen Körpern dieser Klasse beschrieben werden.

Die rhombische Varietät des  $\text{CsCl}_2\text{J}$  bildet sich bei Anwendung von drei oder viermal mehr Chlorcäsium als die Darstellungsmethode der rhomboedrischen Varietät verlangt, wenn die anderen Versuchsbedingungen die gleichen bleiben.

In zwei getrennt dargestellte Substanzen beider Varietäten wurden analysiert:

	Rhomboëdrisch gefunden		Rhombisch gefunden		Berechnet für $\text{CsCl}_2\text{J}$
Cäsium	39.20	39.92	38.43	40.00	40.18
Chlor	20.72	21.08	19.78	20.75	21.45
Jod	37.81	38.21	38.97	38.88	38.37

Beim Umkrystallisieren jeder Form dieses Körpers aus heißem Wasser resultiert gewöhnlich die rhomboedrische Varietät, infolge Mangels an einem Überschusse von Chlorcäsium. Es ist jedoch nichts Ungewöhnliches, daß man dabei zuerst, während die Lösung

<sup>1</sup> MICHAELIS, *Anorg. Chem.* **3**, 102; GMELIN-KRAUT, **2**, 1. 82.

Diese Analysen zeigen, daß die beim Umkrystallisieren sich bildenden Produkte in ihrer Zusammensetzung  $\text{CsBr}_2\text{J}$  sich nähern, daß aber zugleich ein Teil des Chlors hartnäckig festgehalten wird. Der im Falle C angewandte Überschufs an Brom blieb anscheinend ohne Einwirkung, wahrscheinlich weil Cäsium und Jod dabei in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Deshalb wird auch, wie die oben gegebene Analyse beweist, bei Anwendung eines Überschusses an Brom, um das  $\text{CsClBrJ}$  in Gegenwart von viel Chlorcäsium darzustellen, das resultierende Produkt durch  $\text{CsClBr}_2$  verunreinigt.

*$\text{CsCl}_2\text{J}$ .*

Der Körper ist dimorph; die Krystallform hängt jedenfalls davon ab, ob in der Lösung, aus der er krystallisiert, ein großer Überschufs an Cäsiumchlorid vorhanden ist oder nicht.

Die rhomboedrische Varietät wird gewöhnlich erhalten durch Hinzufügen von Jod im Verhältnis von einem Atom zu einem Molekul Chlorcäsium, gelöst in ungefähr zehn Teilen Wasser, darauf folgendes Hindurchleiten von Chlor durch die nahezu zum Sieden erhitzte Lösung, bis das Jod eben sich auflöst, und schließliches Abkühlen. Wird ein Überschufs von Chlor angewendet, dann bildet sich  $\text{CsCl}_4\text{J}$ , welches dem von FILHOL<sup>1</sup> entdeckten  $\text{KCl}_4\text{J}$  entspricht. Diese neue Cäsiumverbindung soll in einer später zu veröffentlichenden Abhandlung gemeinsam mit einigen anderen, neuen Körpern dieser Klasse beschrieben werden.

Die rhombische Varietät des  $\text{CsCl}_2\text{J}$  bildet sich bei Anwendung von drei oder viermal mehr Chlorcäsium als die Darstellungsmethode der rhomboedrischen Varietät verlangt, wenn die anderen Versuchsbedingungen die gleichen bleiben.

In zwei getrennt dargestellte Substanzen beider Varietäten wurden analysiert:

	Rhomboëdrisch gefunden		Rhombisch gefunden		Berechnet für $\text{CsCl}_2\text{J}$
Cäsium	39.20	39.92	38.43	40.00	40.18
Chlor	20.72	21.08	19.78	20.75	21.45
Jod	37.81	38.21	38.97	38.88	38.37

Beim Umkrystallisieren jeder Form dieses Körpers aus heißem Wasser resultiert gewöhnlich die rhomboedrische Varietät, infolge Mangels an einem Überschusse von Chlorcäsium. Es ist jedoch nichts Ungewöhnliches, daß man dabei zuerst, während die Lösung

<sup>1</sup> MICHAELIS, *Anorg. Chem.* 3, 102; GMELIN-KRAUT, 2, 1. 82.

sich abkühlt, dünne Nadeln augenscheinlich der rhombischen Varietät erhält, welche später von rhomboedrischen Krystallen umgeben werden.

*CsBr<sub>3</sub>.*

Um diesen Körper darzustellen, wird die Hälfte der berechneten Menge Brom zu einer Lösung von einem Teil Bromcäsium in drei Teilen Wasser hinzugegeben; das Ganze erhitzt man unter starkem Schütteln, bis das flüssige Brom verschwindet, und kühlt dann langsam ab. Die Krystalle gaben bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für CsBr <sub>3</sub>
Cäsium	35.12	35.66
Brom	61.53	64.34

Bei der Bereitung des Körpers entsteht gewöhnlich eine schwere, rötliche Flüssigkeit von einer helleren Farbe als Brom, wenn nämlich beim Erhitzen der Lösung das flüssige Brom verschwindet. Es ist das ohne Zweifel ein höheres Polybromid und entspricht wahrscheinlich der bereits als höheres Polyjodid erwähnten, leicht schmelzbaren Substanz. Seine Zusammensetzung soll weiter untersucht werden.

*CsClBr<sub>2</sub>.*

Die Bildung der Verbindung wurde am Anfang obiger Abhandlung im Zusammenhange mit der Entdeckung dieser neuen Reihe von Salzen erwähnt. Man erhält sie beim Hinzufügen von ungefähr der Hälfte der theoretischen Menge Brom zu einer Lösung von Cäsiumchlorid in ungefähr fünf Teilen Wasser, Erhitzen der Flüssigkeit, bis zum Verschwinden des Broms, und Abkühlen. Die Analysen zweier Produkte werden sogleich erwähnt. Der durch Brom in einer kalten Lösung von Cäsiumchlorid hervorgerufenen „Niederschlag“ ist, in fein verteiltem Zustande fast am unbeständigsten von all diesen Verbindungen und erleidet beträchtliche Zersetzung, selbst wenn das Trocknen so beschleunigt wurde, daß nicht alles Wasser entfernt werden konnte.

	Gefunden		Berechnet für
	Niederschlag	Krystalle	CsClBr <sub>2</sub>
Cäsium	40.62	42.14	40.49
Chlor	12.64	13.24	10.81
Brom	39.61	42.93	48.70
Wasser	6.45	1.72	0.00
	99.32	100.03	100.00

sich abkühlt, dünne Nadeln augenscheinlich der rhombischen Varietät erhält, welche später von rhomboedrischen Krystallen umgeben werden.

*CsBr<sub>3</sub>.*

Um diesen Körper darzustellen, wird die Hälfte der berechneten Menge Brom zu einer Lösung von einem Teil Bromcäsium in drei Teilen Wasser hinzugegeben; das Ganze erhitzt man unter starkem Schütteln, bis das flüssige Brom verschwindet, und kühlt dann langsam ab. Die Krystalle gaben bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für CsBr <sub>3</sub>
Cäsium	35.12	35.66
Brom	61.53	64.34

Bei der Bereitung des Körpers entsteht gewöhnlich eine schwere, rötliche Flüssigkeit von einer helleren Farbe als Brom, wenn nämlich beim Erhitzen der Lösung das flüssige Brom verschwindet. Es ist das ohne Zweifel ein höheres Polybromid und entspricht wahrscheinlich der bereits als höheres Polyjodid erwähnten, leicht schmelzbaren Substanz. Seine Zusammensetzung soll weiter untersucht werden.

*CsClBr<sub>2</sub>.*

Die Bildung der Verbindung wurde am Anfang obiger Abhandlung im Zusammenhange mit der Entdeckung dieser neuen Reihe von Salzen erwähnt. Man erhält sie beim Hinzufügen von ungefähr der Hälfte der theoretischen Menge Brom zu einer Lösung von Cäsiumchlorid in ungefähr fünf Teilen Wasser, Erhitzen der Flüssigkeit, bis zum Verschwinden des Broms, und Abkühlen. Die Analysen zweier Produkte werden sogleich erwähnt. Der durch Brom in einer kalten Lösung von Cäsiumchlorid hervorgerufenen „Niederschlag“ ist, in fein verteiltem Zustande fast am unbeständigsten von all diesen Verbindungen und erleidet beträchtliche Zersetzung, selbst wenn das Trocknen so beschleunigt wurde, daß nicht alles Wasser entfernt werden konnte.

	Gefunden		Berechnet für
	Niederschlag	Krystalle	CsClBr <sub>2</sub>
Cäsium	40.62	42.14	40.49
Chlor	12.64	13.24	10.81
Brom	39.61	42.93	48.70
Wasser	6.45	1.72	0.00
	99.32	100.03	100.00

*CsCl<sub>2</sub>Br.*

Zur Darstellung fügt man die berechnete Menge Brom zu einer Lösung von Chlorsäcium in fünf Teilen Wasser, erwärmt genügend, um das gebildete CsClBr<sub>2</sub> gelöst zu halten, und leitet Chlor im Überschufs durch die Flüssigkeit.

	Gefunden	Berechnet für CsCl <sub>2</sub> Br
Cäsium	46.25	46.83
Chlor	24.15	25.00
Brom	26.05	28.17

[CsCl<sub>3</sub>.]

Versuche, diese Substanz durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte wässrige Lösung von Chlorcäsium bei starker Kühlung darzustellen, blieben ohne Erfolg. Bemerkenswert ist, daß unter diesen Bedingungen die Verbindung Cl.5H<sub>2</sub>O nicht gebildet wird.

Andere Trihalogenverbindungen.

JOHNSONS, KJ<sub>3</sub><sup>1</sup>, ist unzweifelhaft analog den Cäsiumverbindungen. Eine Untersuchung dieses und weiterer Trihalogenide des Kaliums, sowie diejenige der entsprechenden Rubidiumverbindungen ist im Gange in unserem Laboratorium, ebenso wie Versuche angestellt werden, ähnliche Verbindungen anderer Metalle darzustellen.

Die Verbindung KJ<sub>2</sub>(CN)<sup>2</sup> und der Körper NH<sub>4</sub>J<sub>3</sub>, welchen JOHNSON<sup>3</sup> als dem KJ<sub>3</sub> sehr ähnlich beschreibt, stehen mit letzterem in engem Zusammenhang.

Ferner ist eine große Anzahl von Trihalogenverbindungen sowohl natürlicher als auch künstlicher organischer Basen beschrieben worden. Es sind dies meistens Trijodide, aber auch Tribromide und gemischte Trihalogenide, speziell von dem Typus RCl<sub>2</sub>J.

Solche organische Verbindungen<sup>4</sup> sind augenscheinlich analog den oben beschriebenen Cäsiumverbindungen; da sie jedoch nicht

<sup>1</sup> Chem. soc. Journ. 1877. 1. 249.

<sup>2</sup> LANGLOIS, Ann. Chim. Phys. [3] 9. 220.

<sup>3</sup> Chem. Soc. Journ. 1878. 397.

<sup>4</sup> Siehe auch: WELTZIEN, Ann. Chem. Pharm. 91. 33, 99. 1.; MÜLLER, *ibid.*, 108. 5; HÜBNER, *ibid.* 210. 36; LADENBURG, *ibid.* 217. 122; ZINCKE und LAWSON, *ibid.* 240. 123; ZINCKE und ARTZBERGER, *ibid.* 249. 366; JÖRGENSEN, J. pr. Chem. N. F. 2., 3., 14. und 15; DAFERT, Monatsh. 4. 496; DITTMAR, Ber. 18. 1612; OSTERMAYER, *ibid.* 18. 2298; KAMENSKY, *ibid.* 11. 1600; TILDEN, Chem. Soc. Journ. 18. 99; HOOGEWERFF und VAN DORP, Rec. Trav. chim. 3. 361.

*CsCl<sub>2</sub>Br.*

Zur Darstellung fügt man die berechnete Menge Brom zu einer Lösung von Chlorsäcium in fünf Teilen Wasser, erwärmt genügend, um das gebildete CsClBr<sub>2</sub> gelöst zu halten, und leitet Chlor im Überschufs durch die Flüssigkeit.

	Gefunden	Berechnet für CsCl <sub>2</sub> Br
Cäsium	46.25	46.83
Chlor	24.15	25.00
Brom	26.05	28.17

[CsCl<sub>3</sub>.]

Versuche, diese Substanz durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte wässrige Lösung von Chlorcäsium bei starker Kühlung darzustellen, blieben ohne Erfolg. Bemerkenswert ist, daß unter diesen Bedingungen die Verbindung Cl.5H<sub>2</sub>O nicht gebildet wird.

Andere Trihalogenverbindungen.

JOHNSONS, KJ<sub>3</sub><sup>1</sup>, ist unzweifelhaft analog den Cäsiumverbindungen. Eine Untersuchung dieses und weiterer Trihalogenide des Kaliums, sowie diejenige der entsprechenden Rubidiumverbindungen ist im Gange in unserem Laboratorium, ebenso wie Versuche angestellt werden, ähnliche Verbindungen anderer Metalle darzustellen.

Die Verbindung KJ<sub>2</sub>(CN)<sup>2</sup> und der Körper NH<sub>4</sub>J<sub>3</sub>, welchen JOHNSON<sup>3</sup> als dem KJ<sub>3</sub> sehr ähnlich beschreibt, stehen mit letzterem in engem Zusammenhang.

Ferner ist eine große Anzahl von Trihalogenverbindungen sowohl natürlicher als auch künstlicher organischer Basen beschrieben worden. Es sind dies meistens Trijodide, aber auch Tribromide und gemischte Trihalogenide, speziell von dem Typus RCl<sub>2</sub>J.

Solche organische Verbindungen<sup>4</sup> sind augenscheinlich analog den oben beschriebenen Cäsiumverbindungen; da sie jedoch nicht

<sup>1</sup> Chem. soc. Journ. 1877. 1. 249.

<sup>2</sup> LANGLOIS, Ann. Chim. Phys. [3] 9. 220.

<sup>3</sup> Chem. Soc. Journ. 1878. 397.

<sup>4</sup> Siehe auch: WELTZIEN, Ann. Chem. Pharm. 91. 33, 99. 1.; MÜLLER, *ibid.*, 108. 5; HÜBNER, *ibid.* 210. 36; LADENBURG, *ibid.* 217. 122; ZINCKE und LAWSON, *ibid.* 240. 123; ZINCKE und ARTZBERGER, *ibid.* 249. 366; JÖRGENSEN, J. pr. Chem. N. F. 2., 3., 14. und 15; DAFERT, Monatsh. 4. 496; DITTMAR, Ber. 18. 1612; OSTERMAYER, *ibid.* 18. 2298; KAMENSKY, *ibid.* 11. 1600; TILDEN, Chem. Soc. Journ. 18. 99; HOOGEWERFF und VAN DORP, Rec. Trav. chim. 3. 361.

genügend studiert sind, um einiges Licht auf die Struktur oder die krystallographischen Verhältnisse der Trihalogenide im allgemeinen zu werfen, sollen dieselben hier nicht genauer erwähnt werden.

### Theoretische Betrachtungen.

Bis jetzt sind in obiger Abhandlung die einfachsten Formeln gebraucht worden. Die wahrscheinliche Struktur der Verbindungen soll in folgendem diskutiert werden.

Die früher bekannten Trihalogenide hat man gewöhnlich als schwach gebundene Additions-Produkte betrachtet. MENDELEJEV<sup>1</sup> z. B. sagt, die Unbeständigkeit, mit der  $J_2$  gebunden ist an  $KJ$  und  $N(CH_3)_4J$ , ist analog der Unbeständigkeit mancher Krystall-Hydrate, wie  $HCl \cdot 2H_2O$ . Es muß übrigens darauf aufmerksam gemacht werden, daß einige der Trihalogenide des Cäsiums sehr beständig sind; aber diese Eigenschaft rührt wahrscheinlich her von dem stark positiven Charakter des Metalles, und, da andere Körper der Reihe verhältnismäßig unbeständig sind, hat dieselbe keinen allzugroßen Einfluß auf ihre Struktur.

JOHNSON<sup>2</sup> verteidigt die Formel  $K_2J_6$  für Kaliumtrijodid mit keinem triftigeren Grund als der Existenz des höheren Quecksilberjodides  $HgJ_6$ .<sup>3</sup> Diese Formel braucht nicht weiter besprochen zu werden, denn man könnte dann ebensogut aus  $HgJ_2$  für Jodkalium die Formel  $K_2J_2$  ableiten, und vor allem, wenn die Cäsiumsalze der Formel  $Cs_2X_6$  entsprächen, müßten notwendigerweise auch Körper wie  $Cs_2Cl_5J$ ,  $Cs_2Cl_3J_3$  u. s. w., aufgefunden worden sein, was nicht der Fall ist.

Da die Glieder der Cäsiumreihe krystallographisch isomorph sind, müssen sie die gleiche Struktur besitzen, und es ist, wie soeben bewiesen, ein Multiplum der Formel  $CsX_3$  ausgeschlossen.

Möglicherweise lassen sich die Strukturverhältnisse der Cäsium-Trihalogenide erklären durch Annahme eines dreiwertigen Cäsiums, und folgende Gründe scheinen dafür zu sprechen:

1. Cäsium hat unter den Alkalimetallen das höchste Atomgewicht. Nun ist es eine bekannte Thatsache, daß, ganz allgemein, die Elemente mit höherem Atomgewicht in einer Gruppe das meiste Bestreben zeigen, mit verschiedener Wertigkeit aufzutreten.
2. Cäsium ist gewöhnlich einwertig in seinen Verbindungen; nach

<sup>1</sup> *Grundlagen der Chem.*, 563, Fußnote 63.

<sup>2</sup> *Chem. Soc. Journ.*, 1878. 183.

<sup>3</sup> JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.*, N. F., 2. 357.

genügend studiert sind, um einiges Licht auf die Struktur oder die krystallographischen Verhältnisse der Trihalogenide im allgemeinen zu werfen, sollen dieselben hier nicht genauer erwähnt werden.

### Theoretische Betrachtungen.

Bis jetzt sind in obiger Abhandlung die einfachsten Formeln gebraucht worden. Die wahrscheinliche Struktur der Verbindungen soll in folgendem diskutiert werden.

Die früher bekannten Trihalogenide hat man gewöhnlich als schwach gebundene Additions-Produkte betrachtet. MENDELEJEV<sup>1</sup> z. B. sagt, die Unbeständigkeit, mit der  $J_2$  gebunden ist an  $KJ$  und  $N(CH_3)_4J$ , ist analog der Unbeständigkeit mancher Krystall-Hydrate, wie  $HCl \cdot 2H_2O$ . Es muß übrigens darauf aufmerksam gemacht werden, daß einige der Trihalogenide des Cäsiums sehr beständig sind; aber diese Eigenschaft rührt wahrscheinlich her von dem stark positiven Charakter des Metalles, und, da andere Körper der Reihe verhältnismäßig unbeständig sind, hat dieselbe keinen allzugroßen Einfluß auf ihre Struktur.

JOHNSON<sup>2</sup> verteidigt die Formel  $K_2J_6$  für Kaliumtrijodid mit keinem triftigeren Grund als der Existenz des höheren Quecksilberjodides  $HgJ_6$ .<sup>3</sup> Diese Formel braucht nicht weiter besprochen zu werden, denn man könnte dann ebensogut aus  $HgJ_2$  für Jodkalium die Formel  $K_2J_2$  ableiten, und vor allem, wenn die Cäsiumsalze der Formel  $Cs_2X_6$  entsprächen, müßten notwendigerweise auch Körper wie  $Cs_2Cl_5J$ ,  $Cs_2Cl_3J_3$  u. s. w., aufgefunden worden sein, was nicht der Fall ist.

Da die Glieder der Cäsiumreihe krystallographisch isomorph sind, müssen sie die gleiche Struktur besitzen, und es ist, wie soeben bewiesen, ein Multiplum der Formel  $CsX_3$  ausgeschlossen.

Möglicherweise lassen sich die Strukturverhältnisse der Cäsium-Trihalogenide erklären durch Annahme eines dreiwertigen Cäsiums, und folgende Gründe scheinen dafür zu sprechen:

1. Cäsium hat unter den Alkalimetallen das höchste Atomgewicht. Nun ist es eine bekannte Thatsache, daß, ganz allgemein, die Elemente mit höherem Atomgewicht in einer Gruppe das meiste Bestreben zeigen, mit verschiedener Wertigkeit aufzutreten.
2. Cäsium ist gewöhnlich einwertig in seinen Verbindungen; nach

<sup>1</sup> *Grundlagen der Chem.*, 563, Fußnote 63.

<sup>2</sup> *Chem. Soc. Journ.*, 1878. 183.

<sup>3</sup> JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.*, N. F., 2. 357.

der Regel würde daher die nächsthöhere Valenz „drei“ sein. 3. Cäsium ist in derselben Gruppe, wie Gold in MENDELEJEWS periodischem System der Elemente, und letzteres Element fungiert bekanntlich sowohl einwertig als dreiwertig.

Andererseits weisen folgende Gründe hin auf die Auffassung der Körper als Doppelsalze:

1. Die Verbindungen  $JBr$ ,  $JCl$  und  $BrCl$  sind wohl definierte Substanzen; alle Trihalogenide lassen sich betrachten als molekulare Verbindungen dieser, sowie der Moleküle  $J_2$  und  $Br_2$  mit den normalen Halogeniden. 2. Die Thatsache, daß  $CsBr_2J$  beständiger ist, als  $CsBrJ_2$ ,  $CsCl_2Br$  beständiger, als  $CsClBr_2$ , beweist, daß die Beständigkeit der Körper nicht allein von der Flüchtigkeit der in ihnen enthaltenen Halogene abhängt, daß ferner die Halogenatome großen Einfluß aufeinander ausüben, daß schliesslich zwei von ihnen wahrscheinlich miteinander verbunden sind. Die Betrachtung, daß  $CsCl_2J$  ein sehr beständiger Körper ist, während  $CsClJ_2$  wahrscheinlich garnicht dargestellt werden kann, führt zu demselben Resultat. 3. Ist von GODEFFROY<sup>1</sup> nachgewiesen worden, daß die einfachen Salze des Cäsiums in der Regel leichter löslich sind, als die entsprechenden Rubidium- und Kaliumsalze, während bei den Doppelsalzen das Umgekehrte der Fall ist. Versuche, welche zur Zeit in unserem Laboratorium im Gange sind, zeigen, daß bei den Trihalogeniden des Rubidiums und Kaliums, soweit sie untersucht wurden, die Löslichkeit nach Kalium hin wächst, daher die Verbindungen, die Richtigkeit der Regel vorausgesetzt, Doppelsalze sein müssen. 4. Das neue Salz,  $CsJ.AgJ$ ,<sup>2</sup> unzweifelhaft ein Doppelsalz, steht in naher Beziehung zu den Trihalogeniden in Bezug auf sein Krystallsystem, auf sein Achsenverhältnis (es wurden deren nur zwei bestimmt) und auf seine Spaltbarkeit.<sup>3</sup> Das

<sup>1</sup> Ber. 9. 1365.

<sup>2</sup> Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen von  $AgJ$  in einer heißen, konzentrierten Lösung von  $CsJ$  und Abkühlen. Es bildet Büschel haarähnlicher Krystalle, die selten groß genug zu einer krystallographischen Messung sind.

	Gefunden:	Berechnet für $CsJ.AgJ$
Silber	19.03	21.82
Jod	50.91	51.32
Cäsium	—	26.86

<sup>3</sup>  $CsJ.AgJ$  krystallisiert monoklin. Es wurde erhalten in langen Nadeln, deren Durchmesser  $\frac{1}{3}$  mm nicht überstieg, und welche zu klein waren, um scharfe Endflächen zu zeigen. Ein Pinakoid und zwei andere Formen bilden die prismatische Zone, welche dem  $c$  (001),  $g$  (012) und  $d$  (011) der Reihe der

der Regel würde daher die nächsthöhere Valenz „drei“ sein. 3. Cäsium ist in derselben Gruppe, wie Gold in MENDELEJEWS periodischem System der Elemente, und letzteres Element fungiert bekanntlich sowohl einwertig als dreiwertig.

Andererseits weisen folgende Gründe hin auf die Auffassung der Körper als Doppelsalze:

1. Die Verbindungen  $JBr$ ,  $JCl$  und  $BrCl$  sind wohl definierte Substanzen; alle Trihalogenide lassen sich betrachten als molekulare Verbindungen dieser, sowie der Moleküle  $J_2$  und  $Br_2$  mit den normalen Halogeniden. 2. Die Thatsache, daß  $CsBr_2J$  beständiger ist, als  $CsBrJ_2$ ,  $CsCl_2Br$  beständiger, als  $CsClBr_2$ , beweist, daß die Beständigkeit der Körper nicht allein von der Flüchtigkeit der in ihnen enthaltenen Halogene abhängt, daß ferner die Halogenatome großen Einfluß aufeinander ausüben, daß schliesslich zwei von ihnen wahrscheinlich miteinander verbunden sind. Die Betrachtung, daß  $CsCl_2J$  ein sehr beständiger Körper ist, während  $CsClJ_2$  wahrscheinlich garnicht dargestellt werden kann, führt zu demselben Resultat. 3. Ist von GODEFFROY<sup>1</sup> nachgewiesen worden, daß die einfachen Salze des Cäsiums in der Regel leichter löslich sind, als die entsprechenden Rubidium- und Kaliumsalze, während bei den Doppelsalzen das Umgekehrte der Fall ist. Versuche, welche zur Zeit in unserem Laboratorium im Gange sind, zeigen, daß bei den Trihalogeniden des Rubidiums und Kaliums, soweit sie untersucht wurden, die Löslichkeit nach Kalium hin wächst, daher die Verbindungen, die Richtigkeit der Regel vorausgesetzt, Doppelsalze sein müssen. 4. Das neue Salz,  $CsJ.AgJ$ ,<sup>2</sup> unzweifelhaft ein Doppelsalz, steht in naher Beziehung zu den Trihalogeniden in Bezug auf sein Krystallsystem, auf sein Achsenverhältnis (es wurden deren nur zwei bestimmt) und auf seine Spaltbarkeit.<sup>3</sup> Das

<sup>1</sup> Ber. 9. 1365.

<sup>2</sup> Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen von  $AgJ$  in einer heißen, konzentrierten Lösung von  $CsJ$  und Abkühlen. Es bildet Büschel haarähnlicher Krystalle, die selten groß genug zu einer krystallographischen Messung sind.

	Gefunden:	Berechnet für $CsJ.AgJ$
Silber	19.03	21.82
Jod	50.91	51.32
Cäsium	—	26.86

<sup>3</sup>  $CsJ.AgJ$  krystallisiert monoklin. Es wurde erhalten in langen Nadeln, deren Durchmesser  $\frac{1}{3}$  mm nicht überstieg, und welche zu klein waren, um scharfe Endflächen zu zeigen. Ein Pinakoid und zwei andere Formen bilden die prismatische Zone, welche dem  $c$  (001),  $g$  (012) und  $d$  (011) der Reihe der

Salz,  $\text{KJ} \cdot \text{AgJ}$ ,<sup>1</sup> ist gleichfalls dargestellt worden, aber es konnte noch nicht in für die krystallographische Untersuchung passenden Krystallen erhalten werden. Diese Klasse von Verbindungen wird gleichfalls weiter untersucht.

Am meisten Wahrscheinlichkeit von obigen Betrachtungsweisen hat die, welche die Trihalogenide als Doppelsalze auffasst. Ebenso weisen die Schlüsse, welche sich gründen auf die Axenverhältnisse der Krystalle, wie sie im krystallographischen Teil dieser Abhandlung beschrieben wurden, darauf hin, daß die Trihalogenide nicht als Verbindung des dreiwertigen Cäsiums betrachtet werden dürfen, um so mehr, als ein einziges Halogenatom mit dem höchsten Atomgewicht eine wichtige Rolle für ihre Struktur spielt. In Rücksicht auf die mögliche Lage dieses spezifischen Atoms, mag dasselbe als dreiwertiges Atom mit den beiden anderen in der Art, wie es die allgemeinen Formeln  $\text{Cs} - \text{J} \begin{smallmatrix} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{X} \end{smallmatrix}$  oder  $\text{Cs} - \text{Br} \begin{smallmatrix} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{X} \end{smallmatrix}$  anzeigen, verbunden sein. Gegen diese Ansicht läßt sich der Einwurf machen, daß das stärkste Halogenatom nicht direkt am Cäsium sitzt. Die Form  $\text{Cs} - \text{X} \begin{smallmatrix} \diagup \text{X} \\ \parallel \\ \diagdown \text{X} \end{smallmatrix}$  ist für das Salz  $\text{CsJ} \cdot \text{AgJ}$  wegen der wahrscheinlich unveränderlichen Einwertigkeit des Silbers kaum zulässig.

Eine andere Betrachtungsweise über die Lage des spezifischen Jod- oder Bromatoms kann gegründet werden auf die Idee, welche so geschickt von REMSEN<sup>2</sup> verteidigt wurde, daß eine zweiwertige Gruppe von zwei Halogenatomen in Doppelsalzen dieselbe Rolle spielt, wie der Sauerstoff in den gewöhnlichen Sauerstoffsalzen. Vorausgesetzt, daß ein Halogenatom mit höchstem Atomgewicht an das Cäsium vermittelt der anderen beiden als zweiwertige Gruppe fungierenden Halogenatome gebunden ist, haben die Trihalogenide folgende Formeln:

---

Trihalogenverbindungen entspricht. Von diesen sind  $c$  und  $g$  am besten entwickelt,  $d$  nur sehr klein. Fünf verschiedene Messungen von  $c \wedge g$  gaben zwischen  $27^\circ 29'$  und  $27^\circ 44'$  variierenden Werte, also durchschnittlich  $27^\circ 36'$ , entsprechend dem Verhältnis  $b : c = 1 : 1.0456$ . Die Krystalle besitzen unvollkommene Spaltbarkeit parallel  $a$  (100) und wahrscheinlich eine zweite parallel  $c$ , aber sie sind zu klein, um dies mit Sicherheit nachweisen zu können. Unter dem Polarisations-Mikroskop zeigen sie parallele Auslöschung.

<sup>1</sup> BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.*, [2] **34**, 377.

<sup>2</sup> *Amer. Chem. Journ.* **11**, 291.

Salz,  $\text{KJ} \cdot \text{AgJ}$ ,<sup>1</sup> ist gleichfalls dargestellt worden, aber es konnte noch nicht in für die krystallographische Untersuchung passenden Krystallen erhalten werden. Diese Klasse von Verbindungen wird gleichfalls weiter untersucht.

Am meisten Wahrscheinlichkeit von obigen Betrachtungsweisen hat die, welche die Trihalogenide als Doppelsalze auffasst. Ebenso weisen die Schlüsse, welche sich gründen auf die Axenverhältnisse der Krystalle, wie sie im krystallographischen Teil dieser Abhandlung beschrieben wurden, darauf hin, daß die Trihalogenide nicht als Verbindung des dreiwertigen Cäsiums betrachtet werden dürfen, um so mehr, als ein einziges Halogenatom mit dem höchsten Atomgewicht eine wichtige Rolle für ihre Struktur spielt. In Rücksicht auf die mögliche Lage dieses spezifischen Atoms, mag dasselbe als dreiwertiges Atom mit den beiden anderen in der Art, wie es die allgemeinen Formeln  $\text{Cs}—\text{J} \begin{smallmatrix} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{X} \end{smallmatrix}$  oder  $\text{Cs}—\text{Br} \begin{smallmatrix} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{X} \end{smallmatrix}$  anzeigen, verbunden sein. Gegen diese Ansicht läßt sich der Einwurf machen, daß das stärkste Halogenatom nicht direkt am Cäsium sitzt. Die Form  $\text{Cs}—\text{X} \begin{smallmatrix} \diagup \text{X} \\ \parallel \\ \diagdown \text{X} \end{smallmatrix}$  ist für das Salz  $\text{CsJ} \cdot \text{AgJ}$  wegen der wahrscheinlich unveränderlichen Einwertigkeit des Silbers kaum zulässig.

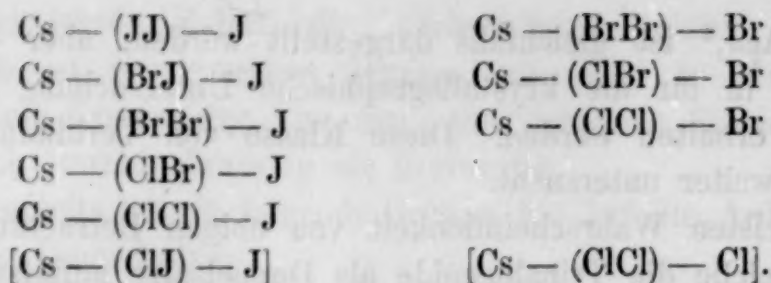
Eine andere Betrachtungsweise über die Lage des spezifischen Jod- oder Bromatoms kann gegründet werden auf die Idee, welche so geschickt von REMSEN<sup>2</sup> verteidigt wurde, daß eine zweiwertige Gruppe von zwei Halogenatomen in Doppelsalzen dieselbe Rolle spielt, wie der Sauerstoff in den gewöhnlichen Sauerstoffsalzen. Vorausgesetzt, daß ein Halogenatom mit höchstem Atomgewicht an das Cäsium vermittelt der anderen beiden als zweiwertige Gruppe fungierenden Halogenatome gebunden ist, haben die Trihalogenide folgende Formeln:

---

Trihalogenverbindungen entspricht. Von diesen sind  $c$  und  $g$  am besten entwickelt,  $d$  nur sehr klein. Fünf verschiedene Messungen von  $c \wedge g$  gaben zwischen  $27^\circ 29'$  und  $27^\circ 44'$  variierenden Werte, also durchschnittlich  $27^\circ 36'$ , entsprechend dem Verhältnis  $b : c = 1 : 1.0456$ . Die Krystalle besitzen unvollkommene Spaltbarkeit parallel  $a$  (100) und wahrscheinlich eine zweite parallel  $c$ , aber sie sind zu klein, um dies mit Sicherheit nachweisen zu können. Unter dem Polarisations-Mikroskop zeigen sie parallele Auslöschung.

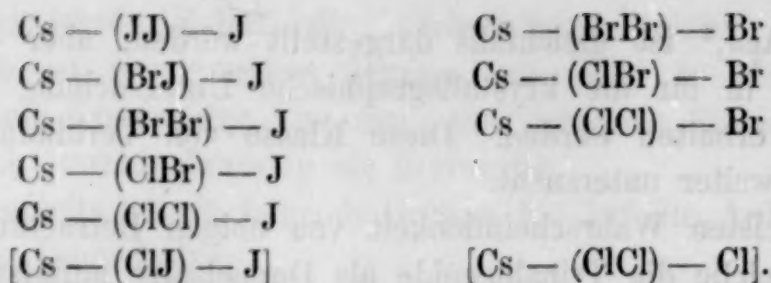
<sup>1</sup> BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.*, [2] **34**, 377.

<sup>2</sup> *Amer. Chem. Journ.* **11**, 291.



Diese Formeln bestehen auch unter der Voraussetzung, daß das negativste Halogenatom direkt mit dem Cäsium verbunden ist, daß ferner die Trihalogenide sich in zwei symmetrische Reihen gruppieren, die eine mit einem Jodatom, die andere mit einem Bromatom in spezifischer Lage, welche Gründe diese Formeln sehr plausibel machen.

Die Annahme der soeben diskutierten Formeln der Trihalogenverbindungen des Cäsiums führt bei der Vergleichung ihrer relativen Stabilität zu dem Schluss, daß die bindende Gruppe der beiden Halogenatome den Verbindungen eine größere Beständigkeit verleiht, wenn dieselbe aus zwei gleichen, als wenn sie aus zwei verschiedenen Atomen besteht. Die Gruppen (JJ), (BrBr) und (ClCl) finden sich in den verhältnismäßig stabilen Körpern, während (ClBr) in dem unbeständigsten Körper der „Brom“-Reihe vorkommt, (BrJ) in dem wenigstens beständigen der „Jod“-Reihe, und die Substanz, welche (ClJ) mit sehr schwacher Bindung der Halogene enthalten sollte, nicht dargestellt werden konnte. Eine Ausnahme bildet wahrscheinlich der Körper  $\text{Cs} - (\text{ClBr}) - \text{J}$ , denn es unterscheidet sich seine Beständigkeit nicht bemerkenswert von der des  $\text{Cs} - (\text{ClCl}) - \text{J}$ . Dieselbe Wirkungsweise der Identität der bindenden Halogenatome wird wohl auch allen anderen Doppel-Halogenverbindungen zu Grunde liegen, denn es sind nur wenige, die verschiedene Halogene enthalten, bekannt, wobei man allerdings nicht vergessen darf, daß die gemischten Doppel-Halogenide vielleicht nicht genügend untersucht sind. Eine im Gang befindliche Untersuchung der Doppelhalogenide des Cäsiums und Quecksilbers weist auf die allgemeine Gültigkeit der entwickelten Regel hin. Wie auch immer die wahre Struktur der Doppel-Halogenide sein mag, so beruht dieser Einfluß der Identität der Halogene bei der Vereinigung einfacher Salze wahrscheinlich auf demselben allgemeinen Prinzip, nach welchem z. B. zwei Oxyde oder Sulfide sich leichter verbinden als ein Oxyd und Sulfid desselben Elementes, nach welchem Sulfate leichter mit anderen Sulfaten zu neuen Körpern zusammentreten, als sie sich mit Nitraten oder anderen unähnlichen Salzen vereinigen.



Diese Formeln bestehen auch unter der Voraussetzung, daß das negativste Halogenatom direkt mit dem Cäsium verbunden ist, daß ferner die Trihalogenide sich in zwei symmetrische Reihen gruppieren, die eine mit einem Jodatom, die andere mit einem Bromatom in spezifischer Lage, welche Gründe diese Formeln sehr plausibel machen.

Die Annahme der soeben diskutierten Formeln der Trihalogenverbindungen des Cäsiums führt bei der Vergleichung ihrer relativen Stabilität zu dem Schluss, daß die bindende Gruppe der beiden Halogenatome den Verbindungen eine größere Beständigkeit verleiht, wenn dieselbe aus zwei gleichen, als wenn sie aus zwei verschiedenen Atomen besteht. Die Gruppen (JJ), (BrBr) und (ClCl) finden sich in den verhältnismäßig stabilen Körpern, während (ClBr) in dem unbeständigsten Körper der „Brom“-Reihe vorkommt, (BrJ) in dem wenigstens beständigen der „Jod“-Reihe, und die Substanz, welche (ClJ) mit sehr schwacher Bindung der Halogene enthalten sollte, nicht dargestellt werden konnte. Eine Ausnahme bildet wahrscheinlich der Körper  $\text{Cs} - (\text{ClBr}) - \text{J}$ , denn es unterscheidet sich seine Beständigkeit nicht bemerkenswert von der des  $\text{Cs} - (\text{ClCl}) - \text{J}$ . Dieselbe Wirkungsweise der Identität der bindenden Halogenatome wird wohl auch allen anderen Doppel-Halogenverbindungen zu Grunde liegen, denn es sind nur wenige, die verschiedene Halogene enthalten, bekannt, wobei man allerdings nicht vergessen darf, daß die gemischten Doppel-Halogenide vielleicht nicht genügend untersucht sind. Eine im Gang befindliche Untersuchung der Doppelhalogenide des Cäsiums und Quecksilbers weist auf die allgemeine Gültigkeit der entwickelten Regel hin. Wie auch immer die wahre Struktur der Doppel-Halogenide sein mag, so beruht dieser Einfluß der Identität der Halogene bei der Vereinigung einfacher Salze wahrscheinlich auf demselben allgemeinen Prinzip, nach welchem z. B. zwei Oxyde oder Sulfide sich leichter verbinden als ein Oxyd und Sulfid desselben Elementes, nach welchem Sulfate leichter mit anderen Sulfaten zu neuen Körpern zusammentreten, als sie sich mit Nitraten oder anderen unähnlichen Salzen vereinigen.

Es möge nun die vorstehende Mitteilung als eine vorläufige betrachtet werden, indem ein eingehenderes Studium der Polyhalogen- und Doppelhalogenverbindungen voraussichtlich zu anderen Reihen führen wird, deren chemische und krystallographische Eigenschaften gleich wertvoll sind.

*Sheffield Scientific School, Dezember 1891.*

Es möge nun die vorstehende Mitteilung als eine vorläufige betrachtet werden, indem ein eingehenderes Studium der Polyhalogen- und Doppelhalogenverbindungen voraussichtlich zu anderen Reihen führen wird, deren chemische und krystallographische Eigenschaften gleich wertvoll sind.

*Sheffield Scientific School, Dezember 1891.*

## **Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse.**

Von

G. KRÜSS und H. KRÜSS.

Mit zwei Figuren im Text.

### **Einleitung.**

Die Methoden der Spektrophotometrie, oder quantitativen Spektralanalyse sind in den letzten Jahren mehr als zuvor sowohl zur Entscheidung theoretischer Fragen herangezogen, als auch in der Analyse verwendet worden. Es bietet die quantitative Spektralanalyse noch ein weites Arbeitsfeld auf anorganischem, wie organischem Gebiete dar, und wir hoffen, der analytischen Praxis vielleicht in einigen Dingen durch folgende kleinen Beiträge dienen zu können.

### **1. Vergleich der verschiedenen Methoden der quantitativen Spektralanalyse.**

Eine der vornehmlichsten Bedingungen zur Erzielung guter Resultate bei quantitativ spektralanalytischen Messungen ist das „Arbeiten mit möglichst reinem Spektrum“, d. h. mit möglichst geringen Spaltbreiten. Die Verringerung der Weite des Spaltes ist jedoch dadurch begrenzt, daß die Ränder der Spalte, so sorgfältig sie auch geschliffen sein mögen, naturgemäß nie gleich einer mathematischen Geraden sind; jedoch kann man bei guten derartigen Meßinstrumenten die Spaltbreite bis auf 0.003 bis 0.004 mm verringern, ohne daß die Beobachtung durch auftretende Querstreuung des Spektrums beeinflusst wird. Dem aus der Reinheit des Spektrums entspringenden Vorteile steht die durch die dabei erforderliche geringe Spaltöffnung hervorgerufene Beschränkung der Helligkeit gegenüber; man hat also bei quantitativ spektralanalytischen Arbeiten darauf Bedacht zu nehmen, daß man eine Methode benutzt, welche möglichst viel des auf den Spektralspalt fallenden Lichtes in das Auge des Beobachters gelangen läßt, sowie, daß man überhaupt verhältnismäßig viel Licht durch den Spalt sendet. Letzteres kann man durchführen, unabhängig davon, nach welcher Methode man arbeitet, ob man die spektrophotometrischen Messungen einerseits nach der VIERORDTSchen Methode mit einem symmetrischen Doppelspalt, — oder andererseits nach irgend

## **Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse.**

Von

G. KRÜSS und H. KRÜSS.

Mit zwei Figuren im Text.

### **Einleitung.**

Die Methoden der Spektrophotometrie, oder quantitativen Spektralanalyse sind in den letzten Jahren mehr als zuvor sowohl zur Entscheidung theoretischer Fragen herangezogen, als auch in der Analyse verwendet worden. Es bietet die quantitative Spektralanalyse noch ein weites Arbeitsfeld auf anorganischem, wie organischem Gebiete dar, und wir hoffen, der analytischen Praxis vielleicht in einigen Dingen durch folgende kleinen Beiträge dienen zu können.

### **1. Vergleich der verschiedenen Methoden der quantitativen Spektralanalyse.**

Eine der vornehmlichsten Bedingungen zur Erzielung guter Resultate bei quantitativ spektralanalytischen Messungen ist das „Arbeiten mit möglichst reinem Spektrum“, d. h. mit möglichst geringen Spaltbreiten. Die Verringerung der Weite des Spaltes ist jedoch dadurch begrenzt, daß die Ränder der Spalte, so sorgfältig sie auch geschliffen sein mögen, naturgemäß nie gleich einer mathematischen Geraden sind; jedoch kann man bei guten derartigen Meßinstrumenten die Spaltbreite bis auf 0.003 bis 0.004 mm verringern, ohne daß die Beobachtung durch auftretende Querstreuung des Spektrums beeinflusst wird. Dem aus der Reinheit des Spektrums entspringenden Vorteile steht die durch die dabei erforderliche geringe Spaltöffnung hervorgerufene Beschränkung der Helligkeit gegenüber; man hat also bei quantitativ spektralanalytischen Arbeiten darauf Bedacht zu nehmen, daß man eine Methode benutzt, welche möglichst viel des auf den Spektralspalt fallenden Lichtes in das Auge des Beobachters gelangen läßt, sowie, daß man überhaupt verhältnismäßig viel Licht durch den Spalt sendet. Letzteres kann man durchführen, unabhängig davon, nach welcher Methode man arbeitet, ob man die spektrophotometrischen Messungen einerseits nach der VIERORDTSchen Methode mit einem symmetrischen Doppelspalt, — oder andererseits nach irgend

einer der polarisationsspektrophotometrischen Verfahren vornimmt. Ein Vergleich zwischen diesen beiden Gattungen von spektrophotometrischen Methoden ergibt, daß die VIERORDTSche Methode im höheren Grade dem Grundsatz — Arbeiten mit möglichst reinem Spektrum<sup>1</sup> — nachzukommen gestattet, denn bei allen Polarisationsspektrophotometern hat das zur Vergleichung kommende Licht durch Zerlegung der auf den Spalt fallenden Strahlen in ein ordentlich und ein außerordentlich polarisiertes Bündel von vornherein nur die halbe Intensität wie bei der VIERORDTSchen Methode; außerdem tritt noch der Absorptions- und Reflexionsverlust durch die polarisierenden Mittel hinzu. Hierauf wiesen wir in unserem Buche *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*<sup>2</sup> hin.

Auf den gleichen Gegenstand kamen vor kurzem EUGEN LELLMANN und HERMANN GROSS<sup>3</sup> in ihrer Abhandlung „Über die Affinitätsgrößen der Basen“ zu sprechen. Sie bestimmten die Affinitätsgrößen auf spektrophotometrischem Wege, bedienten sich des inzwischen bedeutend verbesserten HÜFNERSchen Spektrophotometers<sup>4</sup> und machten hierbei auch interessante Angaben über Helligkeit des Spektrums, beziehungsweise über die benutzten Spaltbreiten. Da uns aus der Mitteilung von LELLMANN und GROSS die Stellung der Polarisationsmethoden, inklusive der HÜFNERSchen Verfahren, zu der Doppelspaltmethode nicht ganz zutreffend hervorzugehen scheint, so erlauben wir uns, auf diesen Punkt nochmals einzugehen und die oben aufgestellte Behauptung im folgenden durch Zahlen zu belegen. Zunächst möchten wir jedoch die Gelegenheit nicht unbenutzt vorübergehen lassen, um auf einen Irrtum hinzuweisen, der uns bezüglich eines Citates in unserem Buche: *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*, pag. 87, unterlaufen ist; es steht dort: „HÜFNER spricht von 1 mm Breite des Spaltes“. Bei erneuter Durchsicht der von uns bei Abfassung jenes Kapitels benutzten Hilfsquellen fanden wir, daß jene Äußerung, die sich nur auf das HÜFNERSche Spektrophotometer älterer Konstruktion<sup>5</sup> beziehen sollte, aus brieflichen Mitteilungen von K. v. VIERORDT über die HÜFNERSche Methode entnommen war. Wir wurden auf diese nicht ganz zutreffende Angabe durch eine Privatmitteilung des Herrn

<sup>1</sup> d. h. Benutzung geringer Spaltbreite.

<sup>2</sup> Hamburg, Verlag von Leopold Voss (1891), 86.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.* **260**, 269.

<sup>4</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* **3**, 562.

<sup>5</sup> *Journ. pr. Chem.* **16**, 301.

einer der polarisationsspektrophotometrischen Verfahren vornimmt. Ein Vergleich zwischen diesen beiden Gattungen von spektrophotometrischen Methoden ergibt, daß die VIERORDTSche Methode im höheren Grade dem Grundsatz — Arbeiten mit möglichst reinem Spektrum<sup>1</sup> — nachzukommen gestattet, denn bei allen Polarisationsspektrophotometern hat das zur Vergleichung kommende Licht durch Zerlegung der auf den Spalt fallenden Strahlen in ein ordentlich und ein außerordentlich polarisiertes Bündel von vornherein nur die halbe Intensität wie bei der VIERORDTSchen Methode; außerdem tritt noch der Absorptions- und Reflexionsverlust durch die polarisierenden Mittel hinzu. Hierauf wiesen wir in unserem Buche *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*<sup>2</sup> hin.

Auf den gleichen Gegenstand kamen vor kurzem EUGEN LELLMANN und HERMANN GROSS<sup>3</sup> in ihrer Abhandlung „Über die Affinitätsgrößen der Basen“ zu sprechen. Sie bestimmten die Affinitätsgrößen auf spektrophotometrischem Wege, bedienten sich des inzwischen bedeutend verbesserten HÜFNERSchen Spektrophotometers<sup>4</sup> und machten hierbei auch interessante Angaben über Helligkeit des Spektrums, beziehungsweise über die benutzten Spaltbreiten. Da uns aus der Mitteilung von LELLMANN und GROSS die Stellung der Polarisationsmethoden, inklusive der HÜFNERSchen Verfahren, zu der Doppelspaltmethode nicht ganz zutreffend hervorzugehen scheint, so erlauben wir uns, auf diesen Punkt nochmals einzugehen und die oben aufgestellte Behauptung im folgenden durch Zahlen zu belegen. Zunächst möchten wir jedoch die Gelegenheit nicht unbenutzt vorübergehen lassen, um auf einen Irrtum hinzuweisen, der uns bezüglich eines Citates in unserem Buche: *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*, pag. 87, unterlaufen ist; es steht dort: „HÜFNER spricht von 1 mm Breite des Spaltes“. Bei erneuter Durchsicht der von uns bei Abfassung jenes Kapitels benutzten Hilfsquellen fanden wir, daß jene Äußerung, die sich nur auf das HÜFNERSche Spektrophotometer älterer Konstruktion<sup>5</sup> beziehen sollte, aus brieflichen Mitteilungen von K. v. VIERORDT über die HÜFNERSche Methode entnommen war. Wir wurden auf diese nicht ganz zutreffende Angabe durch eine Privatmitteilung des Herrn

<sup>1</sup> d. h. Benutzung geringer Spaltbreite.

<sup>2</sup> Hamburg, Verlag von Leopold Voss (1891), 86.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.* **260**, 269.

<sup>4</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* **3**, 562.

<sup>5</sup> *Journ. pr. Chem.* **16**, 301.

HÜFNER aufmerksam und sind demselben hierfür sehr zu Dank verpflichtet.<sup>1</sup>

Bevor wir die vergleichende Untersuchung im besonderen über die Helligkeit der verschiedenen Arten von Spektrophotometern vornehmen, sei zunächst darauf hingewiesen, daß bei einem und demselben Apparat die geringste Spaltbreite, welche man wählen darf, um noch mit genügender Sicherheit Helligkeitsmessungen im Spektrum auszuführen, außer von der Empfindlichkeit des Auges des Beobachters auch von der Lichtmenge, welche auf den Spalt fällt, abhängig ist. Letztere aber wird bedingt durch die Helligkeit der angewandten Lichtquelle, durch die Entfernung derselben vom Spalte, oder bei Zwischenschaltung einer Linse eventuell auch noch von dem Verhältnis der Öffnung derselben zu ihrer Brennweite, und endlich von dem Lichtverluste in der vor dem Spalt befindlichen Lösung. Eine je hellere Lichtquelle man wählt, je näher man sie dem Spalte bringt, je mehr man die absorbierende Lösung verdünnt,<sup>2</sup> um so enger kann und muß man den Spalt machen, so daß man im Prinzip selbst bei dem an sich lichtärmsten der im Gebrauch befindlichen Spektrophotometer durch genügende Steigerung der äußeren Helligkeit bis an diejenige Grenze in Bezug auf die Spaltbreite kommen kann, welche durch die Beschaffenheit der Spaltränder gesetzt ist, da bei weiterer Verengung die wenn auch nur minimale Rauheit der Ränder die bekannten störenden horizontalen Streifen im Spektrum verursacht.

In Wirklichkeit erreicht man allerdings diesen äußersten Punkt aus praktischen Gründen nicht. Es geht aus Obigem jedoch hervor, daß man einen objektiven Vergleich der polarisationsspektrophotometrischen Methoden mit der VIERORDTSchen Doppelspaltmethode in Bezug auf Reinheit der Farben des Spektrums und der hiervon abhängenden Genauigkeit der Versuchsergebnisse nur durchführen darf, indem man stets gleiche Intensität des auf den Spalt fallenden Lichtes annimmt. Es läßt sich dann ohne Zweifel schon aus der Konstruktion eines Apparates ein Schluß auf seine relative Helligkeit

<sup>1</sup> Auch die Herren LELLMANN und GROSS (Tübingen) berühren in ihrer citierten Abhandlung unsere Angabe in: »Kolorimetrie« u. s. w. pag. 86 und 87. Wir hatten zuvor schon Herrn Professor HÜFNER (Tübingen) die betreffenden Briefe VIERORDTS zur Einsicht übersandt und unser Bedauern über den unterlaufenen Irrtum im Citat brieflich ausgedrückt.

<sup>2</sup> Was in Bezug auf die Genauigkeit der analytischen Resultate durchaus nicht wünschenswert ist.

HÜFNER aufmerksam und sind demselben hierfür sehr zu Dank verpflichtet.<sup>1</sup>

Bevor wir die vergleichende Untersuchung im besonderen über die Helligkeit der verschiedenen Arten von Spektrophotometern vornehmen, sei zunächst darauf hingewiesen, daß bei einem und demselben Apparat die geringste Spaltbreite, welche man wählen darf, um noch mit genügender Sicherheit Helligkeitsmessungen im Spektrum auszuführen, außer von der Empfindlichkeit des Auges des Beobachters auch von der Lichtmenge, welche auf den Spalt fällt, abhängig ist. Letztere aber wird bedingt durch die Helligkeit der angewandten Lichtquelle, durch die Entfernung derselben vom Spalte, oder bei Zwischenschaltung einer Linse eventuell auch noch von dem Verhältnis der Öffnung derselben zu ihrer Brennweite, und endlich von dem Lichtverluste in der vor dem Spalt befindlichen Lösung. Eine je hellere Lichtquelle man wählt, je näher man sie dem Spalte bringt, je mehr man die absorbierende Lösung verdünnt,<sup>2</sup> um so enger kann und muß man den Spalt machen, so daß man im Prinzip selbst bei dem an sich lichtärmsten der im Gebrauch befindlichen Spektrophotometer durch genügende Steigerung der äußeren Helligkeit bis an diejenige Grenze in Bezug auf die Spaltbreite kommen kann, welche durch die Beschaffenheit der Spaltränder gesetzt ist, da bei weiterer Verengung die wenn auch nur minimale Rauheit der Ränder die bekannten störenden horizontalen Streifen im Spektrum verursacht.

In Wirklichkeit erreicht man allerdings diesen äußersten Punkt aus praktischen Gründen nicht. Es geht aus Obigem jedoch hervor, daß man einen objektiven Vergleich der polarisationsspektrophotometrischen Methoden mit der VIERORDTSchen Doppelspaltmethode in Bezug auf Reinheit der Farben des Spektrums und der hiervon abhängenden Genauigkeit der Versuchsergebnisse nur durchführen darf, indem man stets gleiche Intensität des auf den Spalt fallenden Lichtes annimmt. Es läßt sich dann ohne Zweifel schon aus der Konstruktion eines Apparates ein Schluß auf seine relative Helligkeit

<sup>1</sup> Auch die Herren LELLMANN und GROSS (Tübingen) berühren in ihrer citierten Abhandlung unsere Angabe in: »Kolorimetrie« u. s. w. pag. 86 und 87. Wir hatten zuvor schon Herrn Professor HÜFNER (Tübingen) die betreffenden Briefe VIERORDTS zur Einsicht übersandt und unser Bedauern über den unterlaufenen Irrtum im Citat brieflich ausgedrückt.

<sup>2</sup> Was in Bezug auf die Genauigkeit der analytischen Resultate durchaus nicht wünschenswert ist.

machen.<sup>1</sup> Im folgenden ist demnach das Verhältniss der Helligkeit der verschiedenen Spektrophotometer zu einander veranschlagt, indem die Lichtverluste, welche die Lichtstrahlen in den Polarisationspektrophotometern erleiden, berechnet und mit der bei der VIERORDT'schen Methode zur Wirkung kommenden Intensität des Lichtes ( $J = 1$ ) verglichen sind.

Das HÜFNER'sche Spektrophotometer älterer Art<sup>2</sup> enthält einen Stahlspiegel, einen Spiegel aus schwarzem Glase, welchen die Strahlen unter dem Polarisationswinkel treffen und einen Nicol als Analysator im Beobachtungsfernrohr.

Wenn auch die Lichtmenge, welche an einem Stahlspiegel reflektiert wird, nicht genau bekannt ist, so glauben wir, annehmen zu dürfen, dass sie im günstigsten Falle, gleich derjenigen zu setzen ist, welche ein guter Silberspiegel zurückwirft. Über letzteren finden sich in der Litteratur mehrfach Angaben,<sup>3</sup> aus welchen hervorgeht, dass man als Reduktionsfaktor 0.91 annehmen kann. Voraussetzung hierbei ist natürlich, dass der Metallspiegel seine Politur vollkommen behält.

Für den Spiegel aus dunklem Glase sei der Brechungsindex mit  $n = 1.52$  angenommen, dann fällt das Licht unter dem Polarisationswinkel  $i = 56^\circ 39' 30''$  auf, so dass  $\tan i = n$  ist. Setzt man die auffallende Lichtmenge  $= 1$ , so wird die an der Vorderfläche reflektierte Menge nach dem FRESNEL'schen Reflexions-Gesetze  $\frac{1}{2} \sin_2(i - \alpha) = 0.078$ , wobei  $\alpha$  der Brechungswinkel ist und aus der Formel  $n \sin \alpha = \sin i$  hervorgeht. In der Masse des Glases wird alles Licht bis auf eine verschwindene Menge absorbiert werden, — das ist ja gerade der Zweck des schwarzen Glases —, so dass durch Reflexion an der hinteren Glasfläche kein weiteres Licht gewonnen wird.

Für das NICOL'sche Prisma findet sich die zu unserer Untersuchung erforderliche Zahl durch W. GROSSE ausgerechnet.<sup>4</sup> Der-

<sup>1</sup> Da es sich nur um einen Vergleich der für die quantitativ-spektralanalytischen Messungen dienenden Vorrichtungen handelt, so sollen die Lichtverluste, hervorgerufen durch die Linsen der Fernrohre, sowie durch die das Spektrum erzeugenden Prismen unberücksichtigt bleiben, so dass in dieser Beziehung bei allen Apparaten die gleiche Konstruktion vorausgesetzt ist. Ferner soll eine gleich gute Beschaffenheit der Spaltränder angenommen, und es sollen die Absorptionsverluste in der Masse der Polarisationsprismen nicht festgestellt werden, da dieselben verhältnismässig nur klein sind; diese Vernachlässigung kann minimal nur zu Gunsten der Polarisationsmethoden wirken.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* 16, 301.

<sup>3</sup> *C. Zeit. f. Opt. u. Mech.* 3, 28 (1882).

<sup>4</sup> *Die gebräuchlichen Polarisationsprismen.* Clausthal 1887, pag. 47.

machen.<sup>1</sup> Im folgenden ist demnach das Verhältniss der Helligkeit der verschiedenen Spektrophotometer zu einander veranschlagt, indem die Lichtverluste, welche die Lichtstrahlen in den Polarisationspektrophotometern erleiden, berechnet und mit der bei der VIERORDT'schen Methode zur Wirkung kommenden Intensität des Lichtes ( $J = 1$ ) verglichen sind.

Das HÜFNER'sche Spektrophotometer älterer Art<sup>2</sup> enthält einen Stahlspiegel, einen Spiegel aus schwarzem Glase, welchen die Strahlen unter dem Polarisationswinkel treffen und einen Nicol als Analysator im Beobachtungsfernrohr.

Wenn auch die Lichtmenge, welche an einem Stahlspiegel reflektiert wird, nicht genau bekannt ist, so glauben wir, annehmen zu dürfen, dass sie im günstigsten Falle, gleich derjenigen zu setzen ist, welche ein guter Silberspiegel zurückwirft. Über letzteren finden sich in der Litteratur mehrfach Angaben,<sup>3</sup> aus welchen hervorgeht, dass man als Reduktionsfaktor 0.91 annehmen kann. Voraussetzung hierbei ist natürlich, dass der Metallspiegel seine Politur vollkommen behält.

Für den Spiegel aus dunklem Glase sei der Brechungsindex mit  $n = 1.52$  angenommen, dann fällt das Licht unter dem Polarisationswinkel  $i = 56^\circ 39' 30''$  auf, so dass  $\tan i = n$  ist. Setzt man die auffallende Lichtmenge  $= 1$ , so wird die an der Vorderfläche reflektierte Menge nach dem FRESNEL'schen Reflexions-Gesetze  $\frac{1}{2} \sin_2(i - \alpha) = 0.078$ , wobei  $\alpha$  der Brechungswinkel ist und aus der Formel  $n \sin \alpha = \sin i$  hervorgeht. In der Masse des Glases wird alles Licht bis auf eine verschwindene Menge absorbiert werden, — das ist ja gerade der Zweck des schwarzen Glases —, so dass durch Reflexion an der hinteren Glasfläche kein weiteres Licht gewonnen wird.

Für das NICOL'sche Prisma findet sich die zu unserer Untersuchung erforderliche Zahl durch W. GROSSE ausgerechnet.<sup>4</sup> Der-

<sup>1</sup> Da es sich nur um einen Vergleich der für die quantitativ-spektralanalytischen Messungen dienenden Vorrichtungen handelt, so sollen die Lichtverluste, hervorgerufen durch die Linsen der Fernrohre, sowie durch die das Spektrum erzeugenden Prismen unberücksichtigt bleiben, so dass in dieser Beziehung bei allen Apparaten die gleiche Konstruktion vorausgesetzt ist. Ferner soll eine gleich gute Beschaffenheit der Spaltränder angenommen, und es sollen die Absorptionsverluste in der Masse der Polarisationsprismen nicht festgestellt werden, da dieselben verhältnismässig nur klein sind; diese Vernachlässigung kann minimal nur zu Gunsten der Polarisationsmethoden wirken.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* **16**, 301.

<sup>3</sup> *C. Zeit. f. Opt. u. Mech.* **3**, 28 (1882).

<sup>4</sup> *Die gebräuchlichen Polarisationsprismen.* Clausthal 1887, pag. 47.

selbe berechnete unter Zugrundelegung der FRESNEL-NEUMANNschen Formeln die Lichtstärke eines solchen Prismas unter Vernachlässigung der Absorption und des sehr geringen Reflexionsverlustes an der Kittschicht. GROSSE fand auf solche Weise, daß ein NICOLSches Prisma 0.456 des auffallenden Lichtes durchlasse. Zu erwarten war nur höchstens die Hälfte der einfallenden Lichtmenge, da durch das NICOLSche Prisma das Licht in zwei gleich starke, entgegengesetzt zu einander polarisierte Bündel gespalten wird, von denen nur das außerordentlich polarisierte hindurchgeht. Der Reflexionsverlust, welchen die außerordentlichen Strahlen erleiden, wird durch das Zurückbleiben der hindurchgegangenen Lichtmenge unter den Wert 0.5 ausgedrückt, so daß der Faktor für das NICOLSche Prisma klarer durch  $0.5 \times 0.912$  dargestellt wird. Da aber im vorliegenden Falle von dem unter dem Polarisationswinkel reflektierenden Glasspiegel nur in einer Richtung polarisierte Strahlen zurückgeworfen werden, so kommt hier für das Nicol nicht mehr der Faktor 0.5, sondern nur der Faktor 0.912 in Betracht, und zwar selbstverständlich für diejenige Einstellung des Analysators, in welcher das Maximum der Helligkeit vorhanden ist.

Für die ganze Lichtschwächung durch die verschiedenen Elemente des HÜFNERSchen Apparates älterer Art ergibt sich demgemäß das Produkt  $0.91 \times 0.078 \times 0.912 = 0.06$ .

In dem HÜFNERSchen Spektrophotometer neuerer Art<sup>1</sup> ist die polarisierende Spiegelvorrichtung vor dem Spalte in vorteilhafter Weise ersetzt durch ein NICOLSches Prisma. Für den Durchgang des Lichtes durch dasselbe gilt also der oben schon mitgeteilte Faktor  $0.5 \times 0.912$ . Da der eine Teil dieses Faktors, nämlich 0.5, sich auf die Totalreflexion des ordentlich polarisierten Lichtes bezieht, so kommt für das zweite NICOLSche Prisma, wenn sein Hauptschnitt parallel zu demjenigen des ersten steht, wieder nur mehr der Faktor 0.912 in Anrechnung.

Ferner hat HÜFNER ein Reflexionsprisma eigener Art eingeführt, durch welches bewirkt wird, daß die beiden zur Vergleichung gelangenden Gesichtsfelder in einer möglichst scharfen Linie aneinander grenzen. Der Brechungsindex des Glases ist 1.623, und das Prisma bildet für jedes der beiden hindurchgehenden Strahlenbüschel eine planparallele Platte, bei welcher der Eintrittswinkel  $54^{\circ} 14' 30''$ , der

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* **3**, 562 (1889).

selbe berechnete unter Zugrundelegung der FRESNEL-NEUMANNschen Formeln die Lichtstärke eines solchen Prismas unter Vernachlässigung der Absorption und des sehr geringen Reflexionsverlustes an der Kittschicht. GROSSE fand auf solche Weise, daß ein NICOLSches Prisma 0.456 des auffallenden Lichtes durchlasse. Zu erwarten war nur höchstens die Hälfte der einfallenden Lichtmenge, da durch das NICOLSche Prisma das Licht in zwei gleich starke, entgegengesetzt zu einander polarisierte Bündel gespalten wird, von denen nur das außerordentlich polarisierte hindurchgeht. Der Reflexionsverlust, welchen die außerordentlichen Strahlen erleiden, wird durch das Zurückbleiben der hindurchgegangenen Lichtmenge unter den Wert 0.5 ausgedrückt, so daß der Faktor für das NICOLSche Prisma klarer durch  $0.5 \times 0.912$  dargestellt wird. Da aber im vorliegenden Falle von dem unter dem Polarisationswinkel reflektierenden Glasspiegel nur in einer Richtung polarisierte Strahlen zurückgeworfen werden, so kommt hier für das Nicol nicht mehr der Faktor 0.5, sondern nur der Faktor 0.912 in Betracht, und zwar selbstverständlich für diejenige Einstellung des Analysators, in welcher das Maximum der Helligkeit vorhanden ist.

Für die ganze Lichtschwächung durch die verschiedenen Elemente des HÜFNERSchen Apparates älterer Art ergibt sich demgemäß das Produkt  $0.91 \times 0.078 \times 0.912 = 0.06$ .

In dem HÜFNERSchen Spektrophotometer neuerer Art<sup>1</sup> ist die polarisierende Spiegelvorrichtung vor dem Spalte in vorteilhafter Weise ersetzt durch ein NICOLSches Prisma. Für den Durchgang des Lichtes durch dasselbe gilt also der oben schon mitgeteilte Faktor  $0.5 \times 0.912$ . Da der eine Teil dieses Faktors, nämlich 0.5, sich auf die Totalreflexion des ordentlich polarisierten Lichtes bezieht, so kommt für das zweite NICOLSche Prisma, wenn sein Hauptschnitt parallel zu demjenigen des ersten steht, wieder nur mehr der Faktor 0.912 in Anrechnung.

Ferner hat HÜFNER ein Reflexionsprisma eigener Art eingeführt, durch welches bewirkt wird, daß die beiden zur Vergleichung gelangenden Gesichtsfelder in einer möglichst scharfen Linie aneinander grenzen. Der Brechungsindex des Glases ist 1.623, und das Prisma bildet für jedes der beiden hindurchgehenden Strahlenbüschel eine planparallele Platte, bei welcher der Eintrittswinkel  $54^{\circ} 14' 30''$ , der

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* **3**, 562 (1889).

Brechungswinkel  $30^\circ$  ist. Die hindurchgehende Lichtmenge ergibt sich nach den in unserem Buche gegebenen Formeln zu 0.842.

Die Gesamthelligkeit des Spektrophotometers neuerer Art von HÜFNER ist demgemäß  $0.5 \times 0.912 \times 0.842 \times 0.912 = 0.35$ .

Fast dieselbe Zahl ergibt sich für das Spektrophotometer von CROVA,<sup>1</sup> da auch bei diesem zwei NICOLSche Prismen und ein Reflexionsprisma in Anwendung kommen. Es findet jedoch der Eintritt und der Austritt der Strahlen bei dem Reflexionsprisma unter rechtem Winkel statt, so daß für dieses der Faktor 0.923 in Betracht kommt und der Gesamtfaktor infolgedessen **0.38** wird.

Bei dem von GLAN konstruierten Spektrophotometer<sup>2</sup> werden durch ein doppeltbrechendes, achromatisiertes Kalkspatprisma die durch den Spalt einfallenden Strahlen in zwei senkrecht zu einander polarisierte Büschel zerlegt. Für die außerordentlichen Strahlen sind die Brechungsexponenten des Kalkspates und des Glases die gleichen, so daß das ganze Prisma wie eine planparallele Platte wirkt und eine durchgehende Lichtmenge von 0.465 ergibt; die ordentlich polarisierten Strahlen erleiden an der Kittfläche und an der Austrittsfläche eine geringe Brechung, so daß die Helligkeit derselben eine etwas geringere, nämlich 0.456 ist; man kann im Mittel für beide 0.46 annehmen. Durch Hinzufügung des NICOLSchen Prismas als Analysator gewinnt man also für die Helligkeit des Instrumentes die Zahl  $0.46 \times 0.912 = 0.42$ .

Für die Helligkeit der gebräuchlichsten Spektrophotometer hat man hiernach folgende Verhältniszahlen:

VIERORDTS Doppelspaltspektrophotometer	. . . . .	1.00
GLANS Polarisations	" " . . . . .	0.42
CROVAS	" " " . . . . .	0.38
HÜFNERS	" " " (neue Art)	0.35
HÜFNERS	" " " (alte Art)	0.06

Diese Zahlen zeigen deutlich die von vornherein vorauszusehende Überlegenheit der VIERORDTSchen Doppelspaltmethode über die Polarisationsmethoden in Bezug auf die Gesamthelligkeit des Spektrums. Man kann bei gegebener, möglichst enger Spaltweite nach VIERORDTS Methode mit bedeutend konzentrierteren Lösungen arbeiten, als nach den anderen Verfahren. Dieses ist sehr wichtig, da man zur Ausführung der optischen Gehaltsbestimmungen die zu analysierenden Lösungen zumeist noch stark verdünnen muß und natur-

<sup>1</sup> *Ann. chim.* [5] **29**, 556 (1883). <sup>2</sup> *Pogg. Ann.* **1**, 351, (1877).

Brechungswinkel  $30^\circ$  ist. Die hindurchgehende Lichtmenge ergibt sich nach den in unserem Buche gegebenen Formeln zu 0.842.

Die Gesamthelligkeit des Spektrophotometers neuerer Art von HÜFNER ist demgemäß  $0.5 \times 0.912 \times 0.842 \times 0.912 = 0.35$ .

Fast dieselbe Zahl ergibt sich für das Spektrophotometer von CROVA,<sup>1</sup> da auch bei diesem zwei NICOLSche Prismen und ein Reflexionsprisma in Anwendung kommen. Es findet jedoch der Eintritt und der Austritt der Strahlen bei dem Reflexionsprisma unter rechtem Winkel statt, so daß für dieses der Faktor 0.923 in Betracht kommt und der Gesamtfaktor infolgedessen **0.38** wird.

Bei dem von GLAN konstruierten Spektrophotometer<sup>2</sup> werden durch ein doppeltbrechendes, achromatisiertes Kalkspatprisma die durch den Spalt einfallenden Strahlen in zwei senkrecht zu einander polarisierte Büschel zerlegt. Für die außerordentlichen Strahlen sind die Brechungsexponenten des Kalkspates und des Glases die gleichen, so daß das ganze Prisma wie eine planparallele Platte wirkt und eine durchgehende Lichtmenge von 0.465 ergibt; die ordentlich polarisierten Strahlen erleiden an der Kittfläche und an der Austrittsfläche eine geringe Brechung, so daß die Helligkeit derselben eine etwas geringere, nämlich 0.456 ist; man kann im Mittel für beide 0.46 annehmen. Durch Hinzufügung des NICOLSchen Prismas als Analysator gewinnt man also für die Helligkeit des Instrumentes die Zahl  $0.46 \times 0.912 = 0.42$ .

Für die Helligkeit der gebräuchlichsten Spektrophotometer hat man hiernach folgende Verhältniszahlen:

VIERORDTS Doppelspaltspektrophotometer	. . . . .	1.00
GLANS Polarisations	" " . . . . .	0.42
CROVAS	" " " . . . . .	0.38
HÜFNERS	" " " (neue Art)	0.35
HÜFNERS	" " " (alte Art)	0.06

Diese Zahlen zeigen deutlich die von vornherein vorauszusehende Überlegenheit der VIERORDTSchen Doppelspaltmethode über die Polarisationsmethoden in Bezug auf die Gesamthelligkeit des Spektrums. Man kann bei gegebener, möglichst enger Spaltweite nach VIERORDTS Methode mit bedeutend konzentrierteren Lösungen arbeiten, als nach den anderen Verfahren. Dieses ist sehr wichtig, da man zur Ausführung der optischen Gehaltsbestimmungen die zu analysierenden Lösungen zumeist noch stark verdünnen muß und natur-

<sup>1</sup> *Ann. chim.* [5] **29**, 556 (1883). <sup>2</sup> *Pogg. Ann.* **1**, 351, (1877).

gemäß um so genauere Endresultate erhält, je kleiner der Faktor ist, mit dem man die Konzentration der optisch gemessenen Lösung multiplizieren muß, um zur Konzentration der ursprünglich zu analysierenden Lösung zu gelangen.

Es bleibt deshalb auch unsere Bemerkung auf pag. 86 unseres Buches: „*Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*“, welche sich auf die Helligkeit der Polarisationspektrophotometer im allgemeinen bezieht, zu Recht bestehen. Wir sind auch heute noch der Ansicht, daß alle Polarisationspektrophotometer eine geringere Helligkeit besitzen und deshalb bei der gleichen auf den Spalt fallenden Lichtmenge eine größere Spaltbreite erfordern, als das VIERORDTSche Doppelspaltpektrophotometer.<sup>1</sup>

Sicherlich kann man diesem Nachteil abhelfen, indem man den Spalt des Apparates durch entsprechend stärkere Lichtquellen beleuchtet, wozu man am besten das wenig Wärme entwickelnde elektrische Licht nimmt. Da in den allermeisten Laboratorien solches jedoch zur Zeit noch nicht zur Verfügung steht, so ist man auf Petroleum, oder Gaslampen der verschiedensten Konstruktionen angewiesen. Hier ist auch bei einer Aufstellung der Lichtquelle in einer Ent-

<sup>1</sup> HÜFNER teilt mit (*Zeitschr. physik. Chem.* **3**, 562), daß sein älterer Apparat einer Spaltbreite bis zu 0.5 mm bedürfe, daß dagegen für den neueren lichtstärkeren eine solche von 0.05 mm vollkommen genüge (*l. c.* **3**, 567); nach gütiger Privatmitteilung des Herrn HÜFNER kann man sogar bis auf 0.025 mm bei Anwendung von Petroleumlicht und auf 0.012 mm beim Arbeiten mit AUERSchem Gaslicht in der Spaltweite heruntergehen. Es stimmt dieses mit den Angaben von LELLMANN und GROSS in ihrer oben citierten Abhandlung (*l. c.*) überein.

Was die VIERORDTSche Methode anbetrifft, so fanden wir bei Durchsicht des vorhandenen Zahlenmaterials, daß wir bei unseren bisherigen Messungen im Durchschnitt eine Weite der unteren Spalthälfte von ungefähr 0.03 mm benutzten, jedoch auch noch gute Messungen ausführen konnten, wenn sich eine Spaltverengung bis auf 0.006–0.008 mm ergab. Aus diesen Angaben über Spaltweiten darf noch nicht direkt auf das Verhältnis der Helligkeiten des Spektrums unter gleichen Versuchsbedingungen geschlossen werden. Zu einer derartigen Betrachtung wäre noch die genaue Kenntnis der bei den betreffenden Versuchen auf den Spalt gesandten Lichtmenge erforderlich. Nun ergab eine uns zur Verfügung stehende HÜFNERSche Petroleumlampe mit 10 mm-Rundbrenner und Linse eine Helligkeit von 18.5 Hefnerlicht, während die von uns zu dem Universalspektralapparat benutzte Petroleumlampe mit 15 mm-Flachbrenner nur eine Helligkeit von 9 Hefnerlicht zeigte. Sodann kommt die Entfernung der Lichtquelle in Rechnung, HÜFNER schreibt 23 cm vor, wir benutzten eine solche von etwa 15 cm, und endlich hängt die Spaltweite auch davon ab, ob man mit konzentrierteren, oder verdünnteren Lösungen arbeiten will.

gemäß um so genauere Endresultate erhält, je kleiner der Faktor ist, mit dem man die Konzentration der optisch gemessenen Lösung multiplizieren muß, um zur Konzentration der ursprünglich zu analysierenden Lösung zu gelangen.

Es bleibt deshalb auch unsere Bemerkung auf pag. 86 unseres Buches: „*Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*“, welche sich auf die Helligkeit der Polarisationspektrophotometer im allgemeinen bezieht, zu Recht bestehen. Wir sind auch heute noch der Ansicht, daß alle Polarisationspektrophotometer eine geringere Helligkeit besitzen und deshalb bei der gleichen auf den Spalt fallenden Lichtmenge eine größere Spaltbreite erfordern, als das VIERORDTSche Doppelspaltpektrophotometer.<sup>1</sup>

Sicherlich kann man diesem Nachteil abhelfen, indem man den Spalt des Apparates durch entsprechend stärkere Lichtquellen beleuchtet, wozu man am besten das wenig Wärme entwickelnde elektrische Licht nimmt. Da in den allermeisten Laboratorien solches jedoch zur Zeit noch nicht zur Verfügung steht, so ist man auf Petroleum, oder Gaslampen der verschiedensten Konstruktionen angewiesen. Hier ist auch bei einer Aufstellung der Lichtquelle in einer Ent-

<sup>1</sup> HÜFNER teilt mit (*Zeitschr. physik. Chem.* **3**, 562), daß sein älterer Apparat einer Spaltbreite bis zu 0.5 mm bedürfe, daß dagegen für den neueren lichtstärkeren eine solche von 0.05 mm vollkommen genüge (*l. c.* **3**, 567); nach gütiger Privatmitteilung des Herrn HÜFNER kann man sogar bis auf 0.025 mm bei Anwendung von Petroleumlicht und auf 0.012 mm beim Arbeiten mit AUERSchem Gaslicht in der Spaltweite heruntergehen. Es stimmt dieses mit den Angaben von LELLMANN und GROSS in ihrer oben citierten Abhandlung (*l. c.*) überein.

Was die VIERORDTSche Methode anbetrifft, so fanden wir bei Durchsicht des vorhandenen Zahlenmaterials, daß wir bei unseren bisherigen Messungen im Durchschnitt eine Weite der unteren Spalthälfte von ungefähr 0.03 mm benutzten, jedoch auch noch gute Messungen ausführen konnten, wenn sich eine Spaltverengung bis auf 0.006–0.008 mm ergab. Aus diesen Angaben über Spaltweiten darf noch nicht direkt auf das Verhältnis der Helligkeiten des Spektrums unter gleichen Versuchsbedingungen geschlossen werden. Zu einer derartigen Betrachtung wäre noch die genaue Kenntnis der bei den betreffenden Versuchen auf den Spalt gesandten Lichtmenge erforderlich. Nun ergab eine uns zur Verfügung stehende HÜFNERSche Petroleumlampe mit 10 mm-Rundbrenner und Linse eine Helligkeit von 18.5 Hefnerlicht, während die von uns zu dem Universalspektralapparat benutzte Petroleumlampe mit 15 mm-Flachbrenner nur eine Helligkeit von 9 Hefnerlicht zeigte. Sodann kommt die Entfernung der Lichtquelle in Rechnung, HÜFNER schreibt 23 cm vor, wir benutzten eine solche von etwa 15 cm, und endlich hängt die Spaltweite auch davon ab, ob man mit konzentrierteren, oder verdünnteren Lösungen arbeiten will.

fernung von 2—3 Decimetern vom Spalt der Steigerung der Intensität eine Grenze gesetzt, da mit derselben die in die Umgebung, also auch auf die optisch zu bestimmende Flüssigkeit ausgestrahlte Wärme wächst. Die Lichtabsorptionsverhältnisse können sich bei Änderung der Temperatur von z. B. 5° eventuell schon in meßbarer Weise ändern, und es ist im folgenden eine kleine Untersuchung über die GröÙe dieses Einflusses der Temperatur auf die Lichtabsorption mitgeteilt.

Im allgemeinen empfiehlt es sich also,<sup>1</sup> mit nicht zu heißen Lichtquellen und nach dem lichtstärksten Verfahren zu arbeiten. Dieses ist die VIERORDTSche Methode. Die Polarisationsmethoden haben gegenüber dem VIERORDTSchen Verfahren andererseits den großen Vorteil, daß bei Änderung der Helligkeit in der einen Hälfte des Gesichtsfeldes diejenige in der anderen Hälfte sich im entgegengesetzten Sinne ändert, dagegen ist der ganze Aufbau der Meßapparate komplizierter, und die Genauigkeit derselben hängt von einer größeren Anzahl von Faktoren ab, als bei der VIERORDTSchen Methode, bei welcher das exakte Funktionieren des aus einem Teil bestehenden Meßapparates, des Doppelspaltes, jederzeit leicht zu kontrollieren ist. Hinzu kommt schließlich noch der nicht zu unterschätzende Vorteil, welchen die VIERORDTSche Methode für quantitative Analyse dadurch bietet, daß ein Apparat mit Doppelspalt durch einfaches Auswechseln desselben gegen einen einfachen Spalt leicht auch zu allen qualitativen Arbeiten dienstbar zu machen ist (siehe Universalspektralapparat);<sup>2</sup> die Polarisationsvorrichtungen, welche die Helligkeit des ganzen Apparates bis unter die Hälfte herabsetzen, können nicht so leicht entfernt werden und beschränken dadurch die Anwendung des Instrumentes zumeist auf den speziellen Zweck der quantitativen Analyse.

---

<sup>1</sup> wenn man die Versuchsanordnung nicht durch Einschaltung von Wärmeisolierschichten unnötig komplizieren und eventuell Gelegenheit zu neuen Versuchsfehlern einführen will.

<sup>2</sup> G. KRÜSS u. H. KRÜSS: *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*. 79.

fernung von 2—3 Decimetern vom Spalt der Steigerung der Intensität eine Grenze gesetzt, da mit derselben die in die Umgebung, also auch auf die optisch zu bestimmende Flüssigkeit ausgestrahlte Wärme wächst. Die Lichtabsorptionsverhältnisse können sich bei Änderung der Temperatur von z. B. 5° eventuell schon in meßbarer Weise ändern, und es ist im folgenden eine kleine Untersuchung über die GröÙe dieses Einflusses der Temperatur auf die Lichtabsorption mitgeteilt.

Im allgemeinen empfiehlt es sich also,<sup>1</sup> mit nicht zu heißen Lichtquellen und nach dem lichtstärksten Verfahren zu arbeiten. Dieses ist die VIERORDTSche Methode. Die Polarisationsmethoden haben gegenüber dem VIERORDTSchen Verfahren andererseits den großen Vorteil, daß bei Änderung der Helligkeit in der einen Hälfte des Gesichtsfeldes diejenige in der anderen Hälfte sich im entgegengesetzten Sinne ändert, dagegen ist der ganze Aufbau der Meßapparate komplizierter, und die Genauigkeit derselben hängt von einer größeren Anzahl von Faktoren ab, als bei der VIERORDTSchen Methode, bei welcher das exakte Funktionieren des aus einem Teil bestehenden Meßapparates, des Doppelspaltes, jederzeit leicht zu kontrollieren ist. Hinzu kommt schließlich noch der nicht zu unterschätzende Vorteil, welchen die VIERORDTSche Methode für quantitative Analyse dadurch bietet, daß ein Apparat mit Doppelspalt durch einfaches Auswechseln desselben gegen einen einfachen Spalt leicht auch zu allen qualitativen Arbeiten dienstbar zu machen ist (siehe Universalspektralapparat);<sup>2</sup> die Polarisationsvorrichtungen, welche die Helligkeit des ganzen Apparates bis unter die Hälfte herabsetzen, können nicht so leicht entfernt werden und beschränken dadurch die Anwendung des Instrumentes zumeist auf den speziellen Zweck der quantitativen Analyse.

---

<sup>1</sup> wenn man die Versuchsanordnung nicht durch Einschaltung von Wärmeisolierschichten unnötig komplizieren und eventuell Gelegenheit zu neuen Versuchsfehlern einführen will.

<sup>2</sup> G. KRÜSS u. H. KRÜSS: *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*. 79.

## 2. Über den Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben.

(Die in diesem Abschnitte mitgeteilte Untersuchung wurde von Herrn Dr. H. BREMER ausgeführt.)<sup>1</sup>

Die Resultate spektralanalytischer Messungen können, wie vor mehreren Jahren von G. KRÜSS gezeigt wurde, durch Temperaturschwankungen, welche während eines Versuches eventuell eintreten, beeinflusst werden.<sup>2</sup> Es wurde gezeigt, wie für die Lage der FRAUNHOFERSchen Linien beim Messen derselben mittels des Fadenkreuzes eines Universalspektralapparates<sup>3</sup> je nach der Versuchstemperatur wechselnde Werte gefunden werden. Dieses beruht darauf, daß mit Temperaturschwankungen die einzelnen Teile des Meßinstrumentes sich in ungleicher Weise ausdehnen, sowie darauf, daß das Glas, aus welchem das Prima besteht, bei verschiedener Temperatur ein verschiedenes spezifisches Gewicht besitzt, und vom spezifischen Gewichte des Glases die Dispersion des Primas abhängig ist. Um richtig messen zu können, ist es also zunächst erforderlich, daß das benutzte Instrument während des Versuchs keinen zu großen Temperaturschwankungen unterworfen ist, oder daß nicht bei beträchtlich anderer Temperatur beobachtet wird, als bei welcher der Apparat eventuell auf Wellenlängen tariert worden ist.

Handelt es sich um die Messung von Absorptionsspektren gefärbter Lösungen, so können die Resultate vielleicht auch noch in anderer Hinsicht durch Temperaturschwankungen während des Versuches beeinflusst werden. Wird durch Erhöhung, oder Erniedrigung der Temperatur einer lichtabsorbierenden Flüssigkeit um einige Grade schon die Lage und Intensität der Absorptionen im Spektrum in meßbarer Weise beeinflusst, so muß man bei qualitativer, wie quantitativer Messung von Absorptionsspektren auch stets auf die Temperatur der Absorptionsflüssigkeit Rücksicht nehmen. Nimmt die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten einer Flüssigkeit längere Zeit in Anspruch, so hätte man Obacht zu geben, ob innerhalb der Versuchsdauer die Temperatur der in der Absorptionszelle befindlichen Lösung durch Wärmestrahlung der Lichtquelle um z. B. 5°

---

<sup>1</sup> Näheres HERMANN BREMER, *Über den Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben*. Inaugural-Dissertation, Erlangen (1891).

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 2732.    <sup>3</sup> *Berichte* 19, 2739.

## 2. Über den Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben.

(Die in diesem Abschnitte mitgeteilte Untersuchung wurde von Herrn Dr. H. BREMER ausgeführt.)<sup>1</sup>

Die Resultate spektralanalytischer Messungen können, wie vor mehreren Jahren von G. KRÜSS gezeigt wurde, durch Temperaturschwankungen, welche während eines Versuches eventuell eintreten, beeinflusst werden.<sup>2</sup> Es wurde gezeigt, wie für die Lage der FRAUNHOFERSchen Linien beim Messen derselben mittels des Fadenkreuzes eines Universalspektralapparates<sup>3</sup> je nach der Versuchstemperatur wechselnde Werte gefunden werden. Dieses beruht darauf, daß mit Temperaturschwankungen die einzelnen Teile des Meßinstrumentes sich in ungleicher Weise ausdehnen, sowie darauf, daß das Glas, aus welchem das Prima besteht, bei verschiedener Temperatur ein verschiedenes spezifisches Gewicht besitzt, und vom spezifischen Gewichte des Glases die Dispersion des Primas abhängig ist. Um richtig messen zu können, ist es also zunächst erforderlich, daß das benutzte Instrument während des Versuchs keinen zu großen Temperaturschwankungen unterworfen ist, oder daß nicht bei beträchtlich anderer Temperatur beobachtet wird, als bei welcher der Apparat eventuell auf Wellenlängen tariert worden ist.

Handelt es sich um die Messung von Absorptionsspektren gefärbter Lösungen, so können die Resultate vielleicht auch noch in anderer Hinsicht durch Temperaturschwankungen während des Versuches beeinflusst werden. Wird durch Erhöhung, oder Erniedrigung der Temperatur einer lichtabsorbierenden Flüssigkeit um einige Grade schon die Lage und Intensität der Absorptionen im Spektrum in meßbarer Weise beeinflusst, so muß man bei qualitativer, wie quantitativer Messung von Absorptionsspektren auch stets auf die Temperatur der Absorptionsflüssigkeit Rücksicht nehmen. Nimmt die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten einer Flüssigkeit längere Zeit in Anspruch, so hätte man Obacht zu geben, ob innerhalb der Versuchsdauer die Temperatur der in der Absorptionszelle befindlichen Lösung durch Wärmestrahlung der Lichtquelle um z. B. 5°

---

<sup>1</sup> Näheres HERMANN BREMER, *Über den Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben*. Inaugural-Dissertation, Erlangen (1891).

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 2732.    <sup>3</sup> *Berichte* 19, 2739.

oder 10°, oder mehr Grade zugenommen hat. Um hierüber eingehenden Aufschluss zu erhalten, unternahm H. BREMER auf Veranlassung von G. KRÜSS die folgende Untersuchung.

Dafs die Farbe von Lösungen von der Temperatur beeinflusst werden kann, ist für eine Reihe von Fällen bekannt. Schon im Jahre 1852 beschrieb SCHOENBEIN<sup>1</sup> die Farbenänderung gefärbter Salzlösungen beim Erwärmen. Er beobachtete, dafs Lösungen von salz- oder salpetersaurem Eisenoxyd, welche bei 20° noch deutlich gefärbt sind, schon bei 0° farblos, dagegen bei 50° viel dunkler gefärbt erscheinen. Ferner wird eine tiefblaue Lösung von Kaliumpermanganat beim Abkühlen auf — 50° hellrot und bei — 100° farblos. Sehr dunkelgefärbte Lösungen von Chromsäure und chromsauren Alkalien erscheinen bei grossen Kältegraden hellgelb.

H. SCHIFF<sup>2</sup> untersuchte im Jahre 1859 die Lösungen von 40 Salzen und beobachtete, dafs dieselben beim Erhitzen mit wenigen Ausnahmen dunkler gefärbt werden, am wenigsten blaugefärbte Körper.

In neuerer Zeit fand E. WIEDEMANN,<sup>1</sup> dafs die violette Lösung des Jodes in Schwefelkohlenstoff beim starken Abkühlen eine braune Farbe annimmt, und dafs braune Lösungen des Jodes in Fettsäureäthern beim Erwärmen auf ca. 80° violett werden.

Auf spektralanalytischem Wege wurden derartige Farbenveränderungen von Salzlösungen zuerst im Jahre 1857 von GLADSTONE<sup>2</sup> beobachtet. GLADSTONE untersuchte Lösungen von Eisenchlorid, Nickelchlorür, Nickeljodür, Kupferchlorid, Kupferbromid, Kobaltchlorür, Kobaltrhodanür und führte die Verschiedenheit der Spektren dieser Salze auf eine Änderung ihrer chemischen Konstitution durch Erwärmen zurück, während er eine solche bei folgenden Salzen, die ebenfalls eine Veränderung zeigen, für ausgeschlossen hält: Goldbromid, Ceriumnitrat (rot), Kaliumdichromat, Ferrocyanalkalium, Ferricyanalkalium, Zweifachchlormolybdän, Platinchlorid, Palladiumchlorid und Mehrfachschwefelalkali. Er beobachtete ferner, dafs die Farbenänderung nur so lange dauert, als die Erwärmung anhält. Um die Resultate dieser Untersuchung zu fixieren, photographierte er die Absorptionsspektren der obengenannten Verbindungen bei gewöhnlicher und höherer Temperatur, jedoch wurden leider keine Temperaturbestimmungen der untersuchten Lösungen mitgeteilt.

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* 55, 135.    <sup>2</sup> *Lieb. Ann.* 110, 230.

oder 10°, oder mehr Grade zugenommen hat. Um hierüber eingehenden Aufschluss zu erhalten, unternahm H. BREMER auf Veranlassung von G. KRÜSS die folgende Untersuchung.

Dafs die Farbe von Lösungen von der Temperatur beeinflusst werden kann, ist für eine Reihe von Fällen bekannt. Schon im Jahre 1852 beschrieb SCHOENBEIN<sup>1</sup> die Farbenänderung gefärbter Salzlösungen beim Erwärmen. Er beobachtete, dafs Lösungen von salz- oder salpetersaurem Eisenoxyd, welche bei 20° noch deutlich gefärbt sind, schon bei 0° farblos, dagegen bei 50° viel dunkler gefärbt erscheinen. Ferner wird eine tiefblaue Lösung von Kaliumpermanganat beim Abkühlen auf — 50° hellrot und bei — 100° farblos. Sehr dunkelgefärbte Lösungen von Chromsäure und chromsauren Alkalien erscheinen bei grossen Kältegraden hellgelb.

H. SCHIFF<sup>2</sup> untersuchte im Jahre 1859 die Lösungen von 40 Salzen und beobachtete, dafs dieselben beim Erhitzen mit wenigen Ausnahmen dunkler gefärbt werden, am wenigsten blaugefärbte Körper.

In neuerer Zeit fand E. WIEDEMANN,<sup>1</sup> dafs die violette Lösung des Jodes in Schwefelkohlenstoff beim starken Abkühlen eine braune Farbe annimmt, und dafs braune Lösungen des Jodes in Fettsäureäthern beim Erwärmen auf ca. 80° violett werden.

Auf spektralanalytischem Wege wurden derartige Farbenveränderungen von Salzlösungen zuerst im Jahre 1857 von GLADSTONE<sup>2</sup> beobachtet. GLADSTONE untersuchte Lösungen von Eisenchlorid, Nickelchlorür, Nickeljodür, Kupferchlorid, Kupferbromid, Kobaltchlorür, Kobaltrhodanür und führte die Verschiedenheit der Spektren dieser Salze auf eine Änderung ihrer chemischen Konstitution durch Erwärmen zurück, während er eine solche bei folgenden Salzen, die ebenfalls eine Veränderung zeigen, für ausgeschlossen hält: Goldbromid, Ceriumnitrat (rot), Kaliumdichromat, Ferrocyanalkalium, Ferricyanalkalium, Zweifachchlormolybdän, Platinchlorid, Palladiumchlorid und Mehrfachschwefelalkali. Er beobachtete ferner, dafs die Farbenänderung nur so lange dauert, als die Erwärmung anhält. Um die Resultate dieser Untersuchung zu fixieren, photographierte er die Absorptionsspektren der obengenannten Verbindungen bei gewöhnlicher und höherer Temperatur, jedoch wurden leider keine Temperaturbestimmungen der untersuchten Lösungen mitgeteilt.

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* 55, 135.    <sup>2</sup> *Lieb. Ann.* 110, 230.

Besonders interessant sind die Resultate einiger Versuche von FEUSSNER,<sup>3</sup> der die Spektren von Eisenchlorid, Kupferchlorid, Kupfersulfat, Kupferammoniumsulfat, Kaliumdichromat, Nickelnitrat, Kobaltchlorür und Platinchlorid einer etwas genaueren Beobachtung unterwarf. Bei allen Lösungen zeigte sich nämlich beim Erwärmen auf höhere Temperatur eine Vermehrung des Absorptionsvermögens, und zwar bei den Chloriden stärker, als bei anderen Salzen.

Zu gleicher Zeit sah MELDE<sup>4</sup>, daß sich das Spektrum des Karmin, Fuchsin und Anilinblau vom Einfluß der Temperatur unabhängig zeige,<sup>5</sup> daß dagegen bei chromsaurem Kali, Pikrinsäure, Eisenchlorid und dinitrophenylsaurem Natron eine Erhöhung der Temperatur eine qualitative Verschiebung der Absorption vom blauen nach dem roten Ende des Spektrums veranlasse.

Ähnliche Untersuchungen wurden einige Jahre später von HOUSTON,<sup>6</sup> MORTON,<sup>7</sup> HARTLEY,<sup>8</sup> RUSSEL,<sup>9</sup> CARNELLEY,<sup>10</sup> B. WALTER<sup>11</sup> und anderen ausgeführt.

Alle bisherigen Untersuchungen über Temperatureinfluß auf Farbe und Absorptionsspektrum von Salzen sind in der Weise angestellt worden, daß die hierbei eintretenden Veränderungen nur ihrer allgemeinen Erscheinung nach geschildert wurden; genaue Messungen liegen bis jetzt kaum vor. Es sollten diese Vorgänge deshalb in exakter Weise gemessen werden, zumal, wie oben angedeutet, nicht nur die qualitative, sondern auch die quantitative Spektralanalyse bei wachsender Vervollkommenung mehr und mehr Interesse daran hat, die Fehlerquellen, welche ihre Beobachtungsergebnisse beeinflussen können, kennen zu lernen.

Zu den Messungen wurde ein Universalspektralapparat von KRÜSS<sup>12</sup> mit symmetrischem Doppelspalt verwendet und nur das einfache 60° Prisma benutzt; in dieser Weise wurde ein sehr licht-

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* **277**, 299.    <sup>2</sup> *Phil. Mag.* [4] **14**.

<sup>3</sup> *Zeitschr. Chem.* (1865) 448.    <sup>4</sup> *Pogg. Ann.* **126**, 264—285.

<sup>5</sup> Diese Beobachtungen sind, wie aus unten folgenden Messungen hervorgeht, nicht ganz zutreffend.

<sup>6</sup> *Lond. Soc. Proc.* **22**, 241 und **23**, 372 (1871).

<sup>7</sup> *Mon. scientif.* [3] **3**, 963 (1873).

<sup>8</sup> *Lond. Roy. Soc. Proc.* **22**, 214 (1874 und 1875).

<sup>9</sup> *Lond. Roy. Soc. Proc.* **32** 258—272 (1881).

<sup>10</sup> *Phil. Mag.* [5] **18**, 130 (1884).

<sup>11</sup> *Pogg. Ann.* **36**, 530 (1889).

<sup>12</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 2736 (1886).

Besonders interessant sind die Resultate einiger Versuche von FEUSSNER,<sup>3</sup> der die Spektren von Eisenchlorid, Kupferchlorid, Kupfersulfat, Kupferammoniumsulfat, Kaliumdichromat, Nickelnitrat, Kobaltchlorür und Platinchlorid einer etwas genaueren Beobachtung unterwarf. Bei allen Lösungen zeigte sich nämlich beim Erwärmen auf höhere Temperatur eine Vermehrung des Absorptionsvermögens, und zwar bei den Chloriden stärker, als bei anderen Salzen.

Zu gleicher Zeit sah MELDE<sup>4</sup>, daß sich das Spektrum des Karmin, Fuchsin und Anilinblau vom Einfluß der Temperatur unabhängig zeige,<sup>5</sup> daß dagegen bei chromsaurem Kali, Pikrinsäure, Eisenchlorid und dinitrophenylsaurem Natron eine Erhöhung der Temperatur eine qualitative Verschiebung der Absorption vom blauen nach dem roten Ende des Spektrums veranlasse.

Ähnliche Untersuchungen wurden einige Jahre später von HOUSTON,<sup>6</sup> MORTON,<sup>7</sup> HARTLEY,<sup>8</sup> RUSSEL,<sup>9</sup> CARNELLEY,<sup>10</sup> B. WALTER<sup>11</sup> und anderen ausgeführt.

Alle bisherigen Untersuchungen über Temperatureinfluß auf Farbe und Absorptionsspektrum von Salzen sind in der Weise angestellt worden, daß die hierbei eintretenden Veränderungen nur ihrer allgemeinen Erscheinung nach geschildert wurden; genaue Messungen liegen bis jetzt kaum vor. Es sollten diese Vorgänge deshalb in exakter Weise gemessen werden, zumal, wie oben angedeutet, nicht nur die qualitative, sondern auch die quantitative Spektralanalyse bei wachsender Vervollkommenung mehr und mehr Interesse daran hat, die Fehlerquellen, welche ihre Beobachtungsergebnisse beeinflussen können, kennen zu lernen.

Zu den Messungen wurde ein Universalspektralapparat von KRÜSS<sup>12</sup> mit symmetrischem Doppelspalt verwendet und nur das einfache 60° Prisma benutzt; in dieser Weise wurde ein sehr licht-

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* **277**, 299.    <sup>2</sup> *Phil. Mag.* [4] **14**.

<sup>3</sup> *Zeitschr. Chem.* (1865) 448.    <sup>4</sup> *Pogg. Ann.* **126**, 264—285.

<sup>5</sup> Diese Beobachtungen sind, wie aus unten folgenden Messungen hervorgeht, nicht ganz zutreffend.

<sup>6</sup> *Lond. Soc. Proc.* **22**, 241 und **23**, 372 (1871).

<sup>7</sup> *Mon. scientif.* [3] **3**, 963 (1873).

<sup>8</sup> *Lond. Roy. Soc. Proc.* **22**, 214 (1874 und 1875).

<sup>9</sup> *Lond. Roy. Soc. Proc.* **32** 258—272 (1881).

<sup>10</sup> *Phil. Mag.* [5] **18**, 130 (1884).

<sup>11</sup> *Pogg. Ann.* **36**, 530 (1889).

<sup>12</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 2736 (1886).

starkes Spektrum erhalten, es traten die Absorptionsstreifen infolge der absichtlich gering gewählten Dispersion möglichst scharf hervor.

Zu den unten aufgeführten Messungen wurden Lösungen solcher gefärbter Verbindungen nicht verwendet, von denen bekannt ist, daß sie durch Erwärmen wesentlich dissoziieren, oder deren Farbe beim Erwärmen schon dem unbewaffneten Auge merklich sich zu verändern scheint.

Um die Lösungen auf die Untersuchungstemperatur zu erwärmen, wurden 100 ccm der Flüssigkeit in einem Kolben auf dem Wasserbade möglichst schnell etwas über die gewünschte Temperatur hinaus erhitzt, unter Ersatz des etwa verdampfenden Lösungsmittels. Das inzwischen vorgewärmte Absorptionsgefäß wurde sodann schnell einige Male mit der Lösung ausgespült und gefüllt. Mittels eines fast bis auf die Temperatur der Flüssigkeit angewärmten Thermometers wurde nun beobachtet, bis die Lösung sich auf den gewünschten Punkt abgekühlt hatte, worauf sofort gemessen wurde. Da durch wiederholtes Erhitzen sich häufig Farbstoffe aus ihren Lösungen ausscheiden und oft auch stärkere chemische Zersetzungen bewirkt werden, so wurden die Flüssigkeiten nach einmaligem Erwärmen stets erneuert.

Die Untersuchung der gefärbten Lösungen führte H. BREMER zunächst qualitativ aus, indem mittels des Universalspektralapparates die Lage der Absorptionen im Spektrum bei den verschiedenen Temperaturen untersucht wurde. Besaß eine Lösung im Absorptionsspektrum keinen Streifen, sondern nur einseitige Absorptionen, so wurde auf die Grenze derselben mit dem Fadenkreuz eingestellt und die Lage der Absorptionsgrenze an der Fernrohrtrommel abgelesen. Bei Einstellung auf die Absorptionsgrenze wurde der Schnittpunkt des Fadenkreuzes auf den Punkt eingestellt, von dem aus nach der Seite der stärkeren Absorption hin kein deutlicher Farbenton mehr wahrnehmbar war. Es wurden stets zehn Einstellungen auf diesen Punkt gemacht und aus denselben das Mittel in den folgenden Tabellen verzeichnet.

Waren Streifen in dem zu untersuchenden Absorptionsspektrum vorhanden, so wurde auf die Dunkelheitsmaxima dieser Absorptionsbänder unter allmählichem Verdünnen der Lösung in der Art eingestellt, wie schon früher von G. KRÜSS mitgeteilt worden ist.<sup>1</sup> Nur in den Fällen, in welchen es sich um die Messung sehr gut

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* 2, 314.

starkes Spektrum erhalten, es traten die Absorptionsstreifen infolge der absichtlich gering gewählten Dispersion möglichst scharf hervor.

Zu den unten aufgeführten Messungen wurden Lösungen solcher gefärbter Verbindungen nicht verwendet, von denen bekannt ist, daß sie durch Erwärmen wesentlich dissoziieren, oder deren Farbe beim Erwärmen schon dem unbewaffneten Auge merklich sich zu verändern scheint.

Um die Lösungen auf die Untersuchungstemperatur zu erwärmen, wurden 100 ccm der Flüssigkeit in einem Kolben auf dem Wasserbade möglichst schnell etwas über die gewünschte Temperatur hinaus erhitzt, unter Ersatz des etwa verdampfenden Lösungsmittels. Das inzwischen vorgewärmte Absorptionsgefäß wurde sodann schnell einige Male mit der Lösung ausgespült und gefüllt. Mittels eines fast bis auf die Temperatur der Flüssigkeit angewärmten Thermometers wurde nun beobachtet, bis die Lösung sich auf den gewünschten Punkt abgekühlt hatte, worauf sofort gemessen wurde. Da durch wiederholtes Erhitzen sich häufig Farbstoffe aus ihren Lösungen ausscheiden und oft auch stärkere chemische Zersetzungen bewirkt werden, so wurden die Flüssigkeiten nach einmaligem Erwärmen stets erneuert.

Die Untersuchung der gefärbten Lösungen führte H. BREMER zunächst qualitativ aus, indem mittels des Universalspektralapparates die Lage der Absorptionen im Spektrum bei den verschiedenen Temperaturen untersucht wurde. Besaß eine Lösung im Absorptionsspektrum keinen Streifen, sondern nur einseitige Absorptionen, so wurde auf die Grenze derselben mit dem Fadenkreuz eingestellt und die Lage der Absorptionsgrenze an der Fernrohrtrommel abgelesen. Bei Einstellung auf die Absorptionsgrenze wurde der Schnittpunkt des Fadenkreuzes auf den Punkt eingestellt, von dem aus nach der Seite der stärkeren Absorption hin kein deutlicher Farbenton mehr wahrnehmbar war. Es wurden stets zehn Einstellungen auf diesen Punkt gemacht und aus denselben das Mittel in den folgenden Tabellen verzeichnet.

Waren Streifen in dem zu untersuchenden Absorptionsspektrum vorhanden, so wurde auf die Dunkelheitsmaxima dieser Absorptionsbänder unter allmählichem Verdünnen der Lösung in der Art eingestellt, wie schon früher von G. KRÜSS mitgeteilt worden ist.<sup>1</sup> Nur in den Fällen, in welchen es sich um die Messung sehr gut

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* 2, 314.

begrenzter Linien handelte, wurde das Beobachtungsergebnis als Mittel aus weniger als zehn einzelnen Bestimmungen gefunden. Zur Ausführung dieser zunächst qualitativen Versuche wurde bei Bestimmung der Absorptionsmaxima der Streifen, beziehungsweise bei Ermittlung der Absorptionsgrenzen, jeder Körper stets in der gleichen Konzentration seiner Lösung, aber bei verschiedenen Temperaturen, untersucht.

Derartige qualitative Messungen waren erforderlich, um die unten folgenden quantitativen Bestimmungen der Lichtabsorption richtig verfolgen zu können; es ergaben sich zunächst folgende Resultate, die durch Untersuchung von Lösungen anorganischer, wie auch von organischen Verbindungen gewonnen wurden.

Bei Veränderung der Temperatur einer gefärbten Lösung finden in allen Fällen Verschiebungen der Absorptionen im Spektrum statt. Will man in exakter Weise die Lage eines Absorptionsstreifens durch Messung seines Dunkelheitsmaximums bestimmen, so füge man also stets eine Angabe der Temperatur, bei welcher die Messung ausgeführt wurde, bei. Am vorteilhaftesten ist es, bei mittlerer Zimmertemperatur von  $17.5^{\circ}$  zu arbeiten und dafür Sorge zu tragen, daß die Temperatur der Flüssigkeit (bezw. des Zimmers) um nicht mehr als einige Grade von diesem Mittel abweiche. Man kann bei Temperaturschwankungen der zu messenden Flüssigkeit von ungefähr sechs Grad qualitative Messungen der Absorptionsspektren ausführen, deren Resultate noch genügend übereinstimmen. Nicht zulässig ist es, die Lösung eines Farbstoffes, dessen Auflösen man beispielsweise durch Erwärmen unterstützt hat, direkt in heißem Zustande zur Messung zu bringen, ohne auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen.

Diese auf qualitativem Wege, in allen Fällen sicher festgestellte Abhängigkeit der Absorptionsverhältnisse im Spektrum gefärbter Lösungen von der Temperatur muß sicherlich auch auf quantitative spektralanalytische Bestimmungen von deutlichem Einfluß sein. Ein solcher muß schon deshalb sich geltend machen, weil man bei diesen Bestimmungen stets mittelst des Okularspaltes einen ganz bestimmten Streifen aus dem Gesichtsfelde des Beobachtungsfernrohres, d. h. aus dem Spektrum, ausschneidet und in dieser Region andere Absorptionsverhältnisse vorfinden muß, wenn durch Veränderung der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit die Absorption ihrer Lage nach im Spektrum verschoben wird. In diesem Falle werden sich im abgegrenzten Bezirke verschiedene Teile der Absorptionskurve des betreffenden Körpers bei wechselnden Temperaturverhältnissen befinden.

begrenzter Linien handelte, wurde das Beobachtungsergebnis als Mittel aus weniger als zehn einzelnen Bestimmungen gefunden. Zur Ausführung dieser zunächst qualitativen Versuche wurde bei Bestimmung der Absorptionsmaxima der Streifen, beziehungsweise bei Ermittlung der Absorptionsgrenzen, jeder Körper stets in der gleichen Konzentration seiner Lösung, aber bei verschiedenen Temperaturen, untersucht.

Derartige qualitative Messungen waren erforderlich, um die unten folgenden quantitativen Bestimmungen der Lichtabsorption richtig verfolgen zu können; es ergaben sich zunächst folgende Resultate, die durch Untersuchung von Lösungen anorganischer, wie auch von organischen Verbindungen gewonnen wurden.

Bei Veränderung der Temperatur einer gefärbten Lösung finden in allen Fällen Verschiebungen der Absorptionen im Spektrum statt. Will man in exakter Weise die Lage eines Absorptionsstreifens durch Messung seines Dunkelheitsmaximums bestimmen, so füge man also stets eine Angabe der Temperatur, bei welcher die Messung ausgeführt wurde, bei. Am vorteilhaftesten ist es, bei mittlerer Zimmertemperatur von  $17.5^{\circ}$  zu arbeiten und dafür Sorge zu tragen, daß die Temperatur der Flüssigkeit (bezw. des Zimmers) um nicht mehr als einige Grade von diesem Mittel abweiche. Man kann bei Temperaturschwankungen der zu messenden Flüssigkeit von ungefähr sechs Grad qualitative Messungen der Absorptionsspektren ausführen, deren Resultate noch genügend übereinstimmen. Nicht zulässig ist es, die Lösung eines Farbstoffes, dessen Auflösen man beispielsweise durch Erwärmen unterstützt hat, direkt in heißem Zustande zur Messung zu bringen, ohne auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen.

Diese auf qualitativem Wege, in allen Fällen sicher festgestellte Abhängigkeit der Absorptionsverhältnisse im Spektrum gefärbter Lösungen von der Temperatur muß sicherlich auch auf quantitative spektralanalytische Bestimmungen von deutlichem Einfluß sein. Ein solcher muß schon deshalb sich geltend machen, weil man bei diesen Bestimmungen stets mittelst des Okularspaltes einen ganz bestimmten Streifen aus dem Gesichtsfelde des Beobachtungsfernrohres, d. h. aus dem Spektrum, ausschneidet und in dieser Region andere Absorptionsverhältnisse vorfinden muß, wenn durch Veränderung der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit die Absorption ihrer Lage nach im Spektrum verschoben wird. In diesem Falle werden sich im abgegrenzten Bezirke verschiedene Teile der Absorptionskurve des betreffenden Körpers bei wechselnden Temperaturverhältnissen befinden.

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spektren der Lösungen

von	in	bei einer Temperatur von				
		20°	40°	60°	70°	80°
Kaliumpermanganat, <sup>1</sup> 1. Streif.	Wasser	574.9	576.0	576.5	—	576.8
„ 2. „	„	550.9	551.5	552.9	—	553.7
„ 3. „	„	524.0	526.3	527.0	—	527.6
„ 4. „	„	505.8	506.4	507.5	—	508.5
„ 5. „	„	486.4	487.1	488.1	—	489.7
Tetraäthylindamin, 1. Streifen	Alkohol	659.4	—	—	657.8	—
„ 2. „	„	605.2	—	—	606.4	—
Tetramethylindamin .....	Chloroform	656.7	—	654.2	—	—
„ ..... }	Schwefelkohlenstoff	669.6	669.1	—	—	—
Methylenazur HJ .....	Wasser	643.4	—	—	—	641.8
„ ..... }	Alkohol	634.2	—	—	630.5	—
„ ..... }	Chloroform	629.3	—	627.3	—	—
Karmin, 1. Streifen .....	Wasser	560.9	—	—	—	558.9
„ 3. „ .....	„	517.7	—	—	—	515.7
Fuchsin .....	Alkohol	556.4	—	—	553.6	—
Aurin (+ 1 Trpf. KOH) .....	Wasser	534.2	536.1	—	—	538.4
Tetrabromrosolsäure .....	„	566.4	568.7	—	—	571.0
„ ..... }	Alkohol	577.0	—	—	578.1	—
Eosin, 1. Streifen <sup>2</sup> .....	„	536.1	—	—	537.2	—
„ 2. „ .....	„	496.6	—	—	498.7	—
Eosinkalium .....	Wasser	511.4	511.6	512.4	—	514.7
Tetrajodfluoresceïn, 1. Streifen	Alkohol	542.4	—	—	545.0	—
„ 1. „	Chloroform	550.1	—	555.5	—	—
Monomethyltetrabromfluoresceïnkalium ..... }	Wasser	517.0	—	—	—	519.0
„ ..... }	Alkohol	529.9	—	—	531.4	—
„ ..... }	Chloroform	538.2	—	539.3	—	—
Monoäthyltetrabromfluoresceïnkalium ..... }	Alkohol	536.7	—	—	538.4	—
Salzsaures Thionin, 1. Streifen	Wasser	602.8	—	—	—	601.2

<sup>1</sup> Besaß ein Absorptionsspektrum mehrere Streifen, so wurden dieselben von Rot nach Blau hin mit steigender Nummer bezeichnet.

Die angegebenen Werte sind Wellenlängenangaben, in welche die am Apparat abgelesenen Trommelteile übertragen wurden; die Wellenlängen sind in Millionte Millimetern ausgedrückt.

<sup>2</sup> Die verwendeten Präparate von Eosin waren nicht absolut rein, genügten jedoch für obige Zwecke.

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spektren der Lösungen

von	in	bei einer Temperatur von				
		20°	40°	60°	70°	80°
Kaliumpermanganat, <sup>1</sup> 1. Streif.	Wasser	574.9	576.0	576.5	—	576.8
„ 2. „	„	550.9	551.5	552.9	—	553.7
„ 3. „	„	524.0	526.3	527.0	—	527.6
„ 4. „	„	505.8	506.4	507.5	—	508.5
„ 5. „	„	486.4	487.1	488.1	—	489.7
Tetraäthylindamin, 1. Streifen	Alkohol	659.4	—	—	657.8	—
„ 2. „	„	605.2	—	—	606.4	—
Tetramethylindamin .....	Chloroform	656.7	—	654.2	—	—
„ ..... }	Schwefelkohlenstoff	669.6	669.1	—	—	—
Methylenazur HJ .....	Wasser	643.4	—	—	—	641.8
„ ..... }	Alkohol	634.2	—	—	630.5	—
„ ..... }	Chloroform	629.3	—	627.3	—	—
Karmin, 1. Streifen .....	Wasser	560.9	—	—	—	558.9
„ 3. „ .....	„	517.7	—	—	—	515.7
Fuchsin .....	Alkohol	556.4	—	—	553.6	—
Aurin (+ 1 Trpf. KOH) .....	Wasser	534.2	536.1	—	—	538.4
Tetrabromrosolsäure .....	„	566.4	568.7	—	—	571.0
„ ..... }	Alkohol	577.0	—	—	578.1	—
Eosin, 1. Streifen <sup>2</sup> .....	„	536.1	—	—	537.2	—
„ 2. „ .....	„	496.6	—	—	498.7	—
Eosinkalium .....	Wasser	511.4	511.6	512.4	—	514.7
Tetrajodfluoresceïn, 1. Streifen	Alkohol	542.4	—	—	545.0	—
„ 1. „	Chloroform	550.1	—	555.5	—	—
Monomethyltetrabromfluoresceïnkalium .....	Wasser	517.0	—	—	—	519.0
„ ..... }	Alkohol	529.9	—	—	531.4	—
„ ..... }	Chloroform	538.2	—	539.3	—	—
Monoäthyltetrabromfluoresceïnkalium .....	Alkohol	536.7	—	—	538.4	—
Salzsaures Thionin, 1. Streifen	Wasser	602.8	—	—	—	601.2

<sup>1</sup> Besaß ein Absorptionsspektrum mehrere Streifen, so wurden dieselben von Rot nach Blau hin mit steigender Nummer bezeichnet.

Die angegebenen Werte sind Wellenlängenangaben, in welche die am Apparat abgelesenen Trommelteile übertragen wurden; die Wellenlängen sind in Millionte Millimetern ausgedrückt.

<sup>2</sup> Die verwendeten Präparate von Eosin waren nicht absolut rein, genügten jedoch für obige Zwecke.

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spektren der Lösungen

von	in	bei einer Temperatur von				
		20°	40°	60°	70°	80°
Salzsaures Thionin, 1. Streifen	Alkohol	606.9	—	—	604.5	—
" " 2. "	"	564.4	—	—	562.7	—
Dimethyldiäthylthionin, HJ1. St.	"	659.9	—	—	658.9	—
" 1. "	Chloroform	658.9	—	657.3	—	—
" 1. "	Schwefelkohlenstoff	668.5	665.3	—	—	—
Dimehylthionin asym., 1. Streif.	Wasser	644.6	—	—	—	641.4
" 1. "	Alkohol	634.1	—	—	630.0	—
Tetraäthylthioninchlorid, 1. Strf.	Wasser	676.0	—	—	—	673.9
" 1. "	Alkohol	662.1	—	—	659.9	—
" 1. "	Chloroform	664.7	—	660.5	—	—
" 1. "	Schwefelkohlenstoff	667.4	666.9	—	—	—
Dimethyldiäthylthioninchlorid	Wasser	672.2	—	—	—	671.7
Diäthyl dimethylthioninchlorid asym. ....	Chloroform	662.1	—	659.9	—	—
Tetraäthylindamin, 1. Streifen	"	657.3	—	656.8	—	—
" 1. "	Schwefelkohlenstoff	664.8	663.2	—	—	—
" 2. "	Wasser	615.3	—	—	—	—
" 1. "	"	673.9	—	673.4	669.9	669.1
Uranylsulfat, 1. Streifen ....	"	490.6	490.9	491.5	—	492.2
" 2. " ....	"	473.8	474.1	474.3	—	474.5
Uranylnatriumsulfat, 1. Streifen	"	491.0	491.9	492.7	—	493.6
" 2. "	"	474.2	475.3	475.5	—	475.8
" 3. "	"	457.1	457.3	457.5	—	457.8
Uranylammoniumsulfat, 1. Strf.	"	491.5	492.5	493.1	—	493.9
" 2. "	"	474.4	474.6	474.9	—	476.0
" 3. "	"	457.5	457.7	458.1	—	458.8
Uranylnitrat, 1. Streifen ....	"	485.9	486.8	487.0	—	487.2
" 2. " ....	"	469.6	470.2	470.6	—	470.8
Uranylacetat, 1. Streifen ....	"	458.2	458.4	458.9	—	459.2
" 2. " ....	"	440.4	440.7	441.5	—	442.9

Dafs dieser theoretisch ohne Zweifel vorhandene Einfluß der Temperatur bei quantitativen Bestimmungen auch praktisch zu berücksichtigen ist, geht aus den in den folgenden Tabellen enthaltenen Messungen hervor. Dieselben wurden nach VIERORDTScher Methode

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spektren der Lösungen

von	in	bei einer Temperatur von				
		20°	40°	60°	70°	80°
Salzsaures Thionin, 1. Streifen	Alkohol	606.9	—	—	604.5	—
" " 2. "	"	564.4	—	—	562.7	—
Dimethyldiäthylthionin, HJ1. St.	"	659.9	—	—	658.9	—
" 1. "	Chloroform	658.9	—	657.3	—	—
" 1. "	Schwefelkohlenstoff	668.5	665.3	—	—	—
Dimehylthionin asym., 1. Streif.	Wasser	644.6	—	—	—	641.4
" 1. "	Alkohol	634.1	—	—	630.0	—
Tetraäthylthioninchlorid, 1. Strf.	Wasser	676.0	—	—	—	673.9
" 1. "	Alkohol	662.1	—	—	659.9	—
" 1. "	Chloroform	664.7	—	660.5	—	—
" 1. "	Schwefelkohlenstoff	667.4	666.9	—	—	—
Dimethyldiäthylthioninchlorid	Wasser	672.2	—	—	—	671.7
Diäthyl dimethylthioninchlorid asym. ....	Chloroform	662.1	—	659.9	—	—
Tetraäthylindamin, 1. Streifen	"	657.3	—	656.8	—	—
" 1. "	Schwefelkohlenstoff	664.8	663.2	—	—	—
" 2. "	Wasser	615.3	—	—	—	—
" 1. "	"	673.9	—	673.4	669.9	669.1
Uranylsulfat, 1. Streifen ....	"	490.6	490.9	491.5	—	492.2
" 2. " ....	"	473.8	474.1	474.3	—	474.5
Uranylnatriumsulfat, 1. Streifen	"	491.0	491.9	492.7	—	493.6
" 2. "	"	474.2	475.3	475.5	—	475.8
" 3. "	"	457.1	457.3	457.5	—	457.8
Uranylammoniumsulfat, 1. Strf.	"	491.5	492.5	493.1	—	493.9
" 2. "	"	474.4	474.6	474.9	—	476.0
" 3. "	"	457.5	457.7	458.1	—	458.8
Uranylnitrat, 1. Streifen ....	"	485.9	486.8	487.0	—	487.2
" 2. " ....	"	469.6	470.2	470.6	—	470.8
Uranylacetat, 1. Streifen ....	"	458.2	458.4	458.9	—	459.2
" 2. " ....	"	440.4	440.7	441.5	—	442.9

Dafs dieser theoretisch ohne Zweifel vorhandene Einfluß der Temperatur bei quantitativen Bestimmungen auch praktisch zu berücksichtigen ist, geht aus den in den folgenden Tabellen enthaltenen Messungen hervor. Dieselben wurden nach VIERORDTScher Methode

mit einem symmetrischen Doppelspalt ausgeführt, nachdem alle Teile des Universalspektralapparates zuvor sorgfältigst nach dem im Buche: *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*, pag. 132—153 von KRÜSS aufgestellten Normen richtig eingestellt waren.

Substanz in Wasser gelöst	Gehalt von 1 ccm der Lösung in Gramm	Zur Messung benutzte Region	Übrigbleib. Lichtstärke		Extinktions- koeffizient	
			wurd. beobachtet, wenn die Lö- sung eine Temperatur besaß von			
			20°	60°-70°	20°	60°-70°
Kaliumdichromat . . . . .	0,01	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ 513.2	0.840	0.796	0.07573	0.09909
„ . . . . .	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ 475.0	0.436	0.404	0.36052	0.39362
Methylenblau (HCl) . . . .	0,00001	$\lambda$ 678.9— $\lambda_1$ 656.2	0.316	0.280	0.50032	0.55285
„ . . . .	„	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ 609.5	0.420	0.404	0.37676	0.39362
„ . . . .	„	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ 576.6	0.728	0.692	0.13787	0.15990
„ . . . .	„	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ 540.6	0.832	0.808	0.07988	0.09259
„ . . . .	„	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ 513.2	0.928	0.832	0.03246	0.07988
„ . . . .	„	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ 493.6	0.932	0.866	0.03059	0.06249
„ . . . .	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ 475.0	0.955	0.881	0.02000	0.05503
„ . . . .	„	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ 461.5	0.988	0.924	0.00569	0.03433
Methylenblau (ZnCl <sub>2</sub> ) . . .	„	$\lambda$ 678.9— $\lambda_1$ 656.2	0.080	0.060	1.09692	1.22185
„ . . .	„	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ 609.5	0.292	0.384	0.53462	0.41567
„ . . .	„	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ 571.6	0.656	0.740	0.18310	0.13077
„ . . .	„	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ 540.6	0.772	0.830	0.11239	0.08093
„ . . .	„	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ 513.2	0.808	0.842	0.09259	0.07469
„ . . .	„	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ 493.6	0.836	0.852	0.07780	0.06957
„ . . .	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ 475.0	0.868	0.906	0.06149	0.04288
„ . . .	„	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ 461.5	0.904	0.964	0.04384	0.01593
Tetramethylthioninchlor.	„	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ 609.3	0.196	0.208	0.70775	0.68194
„	„	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ 571.6	0.600	0.644	0.22185	0.19112
„	„	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ 540.6	0.800	0.820	0.09691	0.08619
„	„	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ 513.2	0.868	0.840	0.06149	0.07573
„	„	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ 493.6	0.900	0.796	0.04576	0.09909
„	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ 475.0	0.928	0.786	0.03246	0.10458
„	„	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ 461.5	0.848	0.684	0.07161	0.16495
Karmin (+ 1 Trpf. NH <sub>3</sub> )	0.0001	$\lambda$ 678.9— $\lambda_1$ 656.2	0.952	0.960	0.02137	0.01773
„	„	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ 609.5	0.816	0.824	0.08831	0.08408
„	„	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ 571.6	0.212	0.324	0.67367	0.48946
„	„	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ 540.6	0.104	0.164	0.98297	0.78516
„	„	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ 513.2	0.056	0.060	1.25182	1.22185
„	„	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ 493.6	0.100	0.124	1.00000	0.90658
„	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ 475.0	0.196	0.248	0.70775	0.60555
„	„	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ 461.5	0.244	0.316	0.61262	0.50032

mit einem symmetrischen Doppelspalt ausgeführt, nachdem alle Teile des Universalspektralapparates zuvor sorgfältigst nach dem im Buche: *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*, pag. 132—153 von KRÜSS aufgestellten Normen richtig eingestellt waren.

Substanz in Wasser gelöst	Gehalt von 1 ccm der Lösung in Gramm	Zur Messung benutzte Region	Übrigbleib. Lichtstärke		Extinktions- koeffizient	
			wurd. beobachtet, wenn die Lö- sung eine Temperatur besaß von			
			20°	60°-70°	20°	60°-70°
Kaliumdichromat . . . . .	0,01	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ 513.2	0.840	0.796	0.07573	0.09909
„ . . . . .	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ 475.0	0.436	0.404	0.36052	0.39362
Methylenblau (HCl) . . . .	0,00001	$\lambda$ 678.9— $\lambda_1$ 656.2	0.316	0.280	0.50032	0.55285
„ . . . .	„	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ 609.5	0.420	0.404	0.37676	0.39362
„ . . . .	„	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ 576.6	0.728	0.692	0.13787	0.15990
„ . . . .	„	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ 540.6	0.832	0.808	0.07988	0.09259
„ . . . .	„	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ 513.2	0.928	0.832	0.03246	0.07988
„ . . . .	„	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ 493.6	0.932	0.866	0.03059	0.06249
„ . . . .	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ 475.0	0.955	0.881	0.02000	0.05503
„ . . . .	„	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ 461.5	0.988	0.924	0.00569	0.03433
Methylenblau (ZnCl <sub>2</sub> ) . . .	„	$\lambda$ 678.9— $\lambda_1$ 656.2	0.080	0.060	1.09692	1.22185
„ . . . .	„	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ 609.5	0.292	0.384	0.53462	0.41567
„ . . . .	„	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ 571.6	0.656	0.740	0.18310	0.13077
„ . . . .	„	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ 540.6	0.772	0.830	0.11239	0.08093
„ . . . .	„	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ 513.2	0.808	0.842	0.09259	0.07469
„ . . . .	„	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ 493.6	0.836	0.852	0.07780	0.06957
„ . . . .	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ 475.0	0.868	0.906	0.06149	0.04288
„ . . . .	„	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ 461.5	0.904	0.964	0.04384	0.01593
Tetramethylthioninchlor.	„	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ 609.3	0.196	0.208	0.70775	0.68194
„	„	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ 571.6	0.600	0.644	0.22185	0.19112
„	„	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ 540.6	0.800	0.820	0.09691	0.08619
„	„	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ 513.2	0.868	0.840	0.06149	0.07573
„	„	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ 493.6	0.900	0.796	0.04576	0.09909
„	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ 475.0	0.928	0.786	0.03246	0.10458
„	„	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ 461.5	0.848	0.684	0.07161	0.16495
Karmin (+ 1 Trpf. NH <sub>3</sub> )	0.0001	$\lambda$ 678.9— $\lambda_1$ 656.2	0.952	0.960	0.02137	0.01773
„	„	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ 609.5	0.816	0.824	0.08831	0.08408
„	„	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ 571.6	0.212	0.324	0.67367	0.48946
„	„	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ 540.6	0.104	0.164	0.98297	0.78516
„	„	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ 513.2	0.056	0.060	1.25182	1.22185
„	„	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ 493.6	0.100	0.124	1.00000	0.90658
„	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ 475.0	0.196	0.248	0.70775	0.60555
„	„	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ 461.5	0.244	0.316	0.61262	0.50032

Substanz in Wasser gelöst	Gehalt von 1 ccm der Lösung in Gramm	Zur Messung benutzte Region	Übrigbleib. Lichtstärke		Extinktions- koeffizient	
			wurd. beobachtet, wenn die Lö- sung eine Temperatur besaß von			
			20°	60°-70°	20°	60°-70°
Fluoresceinkalium . . . . .	0.00001	$\lambda$ 678.9— $\lambda_1$ , 656.2	0.912	0.940	0.04001	0.02688
„ . . . . .	„	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ , 609.5	0.892	0.908	0.04964	0.04192
„ . . . . .	„	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ , 571.6	0.826	0.900	0.08302	0.04576
„ . . . . .	„	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ , 540.6	0.660	0.704	0.18046	0.15243
„ . . . . .	„	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ , 513.2	0.092	0.124	1.03622	0.90658
Fluoresceinkalium . . . . .	„	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ , 493.6	0.188	0.204	0.72585	0.69037
„ . . . . .	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ , 475.0	0.352	0.356	0.45346	0.44855
„ . . . . .	„	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ , 461.5	0.512	0.480	0.29073	0.31876
Eosin (+ 1 Trpf. KOH)	„	$\lambda$ 678.9— $\lambda_1$ , 656.2	0.868	0.884	0.06149	0.05355
„ . . . . .	„	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ , 609.5	0.872	0.840	0.05949	0.07573
„ . . . . .	„	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ , 571.6	0.864	0.816	0.06349	0.08831
„ . . . . .	„	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ , 540.6	0.756	0.668	0.12148	0.17523
„ . . . . .	„	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ , 493.6	0.060	0.080	1.22185	1.09692
„ . . . . .	„	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ , 475.0	0.124	0.144	0.90658	0.84164
„ . . . . .	„	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ , 461.5	0.260	0.276	0.58503	0.55910
Tetrajodfluoresceinkal. .	—	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ , 540.6	0.122	0.101	0.91365	0.99568
„ . . . . .	—	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ , 493.6	0.113	0.123	0.94693	0.91010
Eosinkalium, gemessen	—	$\lambda$ 508.3— $\lambda_1$ , 501.0	0.357	0.390	0.44734	0.40894
von Dr. Müller . . . . .	—	$\lambda$ 528.3— $\lambda_1$ , 521.1	0.270	0.255	0.56864	0.59346
„ . . . . .	—	$\lambda$ 516.9— $\lambda_1$ , 509.8	0.480	—	0.31876	—
„ . . . . .	—	$\lambda$ 518.0— $\lambda_1$ , 510.9	—	0.410	—	0.38722

Mit Absicht wurden grössere Temperaturdifferenzen von ca. 40° gewählt, um zu zeigen, wie zwischen dem Lichtabsorptionsvermögen warmer und kalter Lösungen in der That fast ohne Ausnahme beträchtliche Unterschiede bestehen; obige Zahlen zeigen, daß in vielen Fällen auch noch der vierte, bis achte Teil der Differenzen zwischen den gemessenen Extinktionskoeffizienten, Differenzen, wie sie Temperaturschwankungen von 5—10° entsprechen, in sicherer Weise meßbar sind und berücksichtigt werden müssen.

Betrachtet man die bei 20° und die bei 60—70° gefundenen Lichtstärkenwerte genauer, so sieht man, daß dieselben in einigen Fällen zunehmen, in anderen abnehmen und nur in wenigen Fällen

Alle in der Tabelle für übrigbleibende Lichtstärke angeführten Werte sind Mittelzahlen aus je 10 einzelnen Bestimmungen.

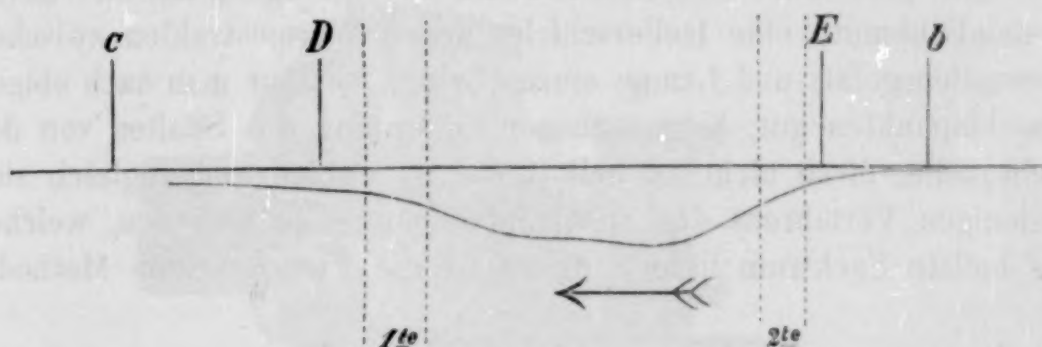
Substanz in Wasser gelöst	Gehalt von 1 ccm der Lösung in Gramm	Zur Messung benutzte Region	Übrigbleib. Lichtstärke		Extinktions- koeffizient	
			wurd. beobachtet, wenn die Lö- sung eine Temperatur besaß von			
			20°	60°-70°	20°	60°-70°
Fluoresceinkalium . . . . .	0.00001	$\lambda$ 678.9— $\lambda_1$ , 656.2	0.912	0.940	0.04001	0.02688
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ , 609.5	0.892	0.908	0.04964	0.04192
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ , 571.6	0.826	0.900	0.08302	0.04576
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ , 540.6	0.660	0.704	0.18046	0.15243
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 522.7— $\lambda_1$ , 513.2	0.092	0.124	1.03622	0.90658
Fluoresceinkalium . . . . .	"	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ , 493.6	0.188	0.204	0.72585	0.69037
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ , 475.0	0.352	0.356	0.45346	0.44855
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ , 461.5	0.512	0.480	0.29073	0.31876
Eosin (+ 1 Trpf. KOH)	"	$\lambda$ 678.9— $\lambda_1$ , 656.2	0.868	0.884	0.06149	0.05355
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 627.5— $\lambda_1$ , 609.5	0.872	0.840	0.05949	0.07573
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 583.6— $\lambda_1$ , 571.6	0.864	0.816	0.06349	0.08831
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ , 540.6	0.756	0.668	0.12148	0.17523
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ , 493.6	0.060	0.080	1.22185	1.09692
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 482.8— $\lambda_1$ , 475.0	0.124	0.144	0.90658	0.84164
"      "      "      "      "	"	$\lambda$ 469.0— $\lambda_1$ , 461.5	0.260	0.276	0.58503	0.55910
Tetrajodfluoresceinkal. .	—	$\lambda$ 552.6— $\lambda_1$ , 540.6	0.122	0.101	0.91365	0.99568
"      "      "      "      "	—	$\lambda$ 501.6— $\lambda_1$ , 493.6	0.113	0.123	0.94693	0.91010
Eosinkalium, gemessen	—	$\lambda$ 508.3— $\lambda_1$ , 501.0	0.357	0.390	0.44734	0.40894
von Dr. Müller . . . . .	—	$\lambda$ 528.3— $\lambda_1$ , 521.1	0.270	0.255	0.56864	0.59346
"      "      "      "      "	—	$\lambda$ 516.9— $\lambda_1$ , 509.8	0.480	—	0.31876	—
"      "      "      "      "	—	$\lambda$ 518.0— $\lambda_1$ , 510.9	—	0.410	—	0.38722

Mit Absicht wurden grössere Temperaturdifferenzen von ca. 40° gewählt, um zu zeigen, wie zwischen dem Lichtabsorptionsvermögen warmer und kalter Lösungen in der That fast ohne Ausnahme beträchtliche Unterschiede bestehen; obige Zahlen zeigen, daß in vielen Fällen auch noch der vierte, bis achte Teil der Differenzen zwischen den gemessenen Extinktionskoeffizienten, Differenzen, wie sie Temperaturschwankungen von 5—10° entsprechen, in sicherer Weise meßbar sind und berücksichtigt werden müssen.

Betrachtet man die bei 20° und die bei 60—70° gefundenen Lichtstärkenwerte genauer, so sieht man, daß dieselben in einigen Fällen zunehmen, in anderen abnehmen und nur in wenigen Fällen

Alle in der Tabelle für übrigbleibende Lichtstärke angeführten Werte sind Mittelzahlen aus je 10 einzelnen Bestimmungen.

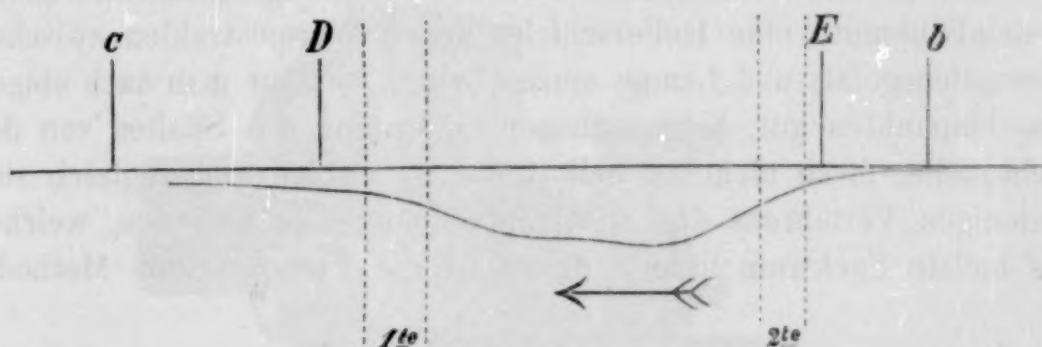
fast konstant bleiben. Dieses verschiedene Verhalten rührt daher, daß, wie anfangs gezeigt wurde, auch die Lage der Absorptionen im Spektrum sich verschiebt. Wandert beispielsweise das Dunkelheitsmaximum eines im Gelbgrün befindlichen Streifens beim Erwärmen der Absorptionsflüssigkeit nach Rot, so wird bei Messung der übrigbleibenden Lichtstärke in einer ersten Region, die vom Streifen aus nach der weniger brechbaren Seite des Spektrums hin liegt, bei höherer Temperatur der Lösung eine größere Lichtabsorption sich geltend machen, als bei niedriger Temperatur, und es muß in diesem Falle der gefundene Wert für die übrigbleibende Lichtstärke geringer sein. In einer zweiten Region, die auf der anderen Seite des Streifens liegt, tritt der umgekehrte Fall ein.



Beispiele für derartige Fälle sind in oben mitgeteilter Tabelle enthalten; so sei auf die zuletzt aufgeführten Messungen des Tetrajodfluoresceinkaliums und Eosinkaliums hingewiesen. Das Dunkelheitsmaximum von Tetrajodfluoresceinkalium in Wasser liegt zwischen den beiden zu quantitativen Bestimmungen benutzten Regionen, nämlich ca. bei  $\lambda$  525.0, und wandert beim Erwärmen der Lösung nach Rot. Dementsprechend wächst in der Region  $\lambda$  501.6 —  $\lambda_1$  493.6 beim Erwärmen die übrigbleibende Lichtstärke, während in der auf der anderen Seite des Streifens gelegenen Region  $\lambda$  552.6 —  $\lambda_1$  540.6 der Wert für die Lichtstärke fällt. Ebenso zeigen beim Eosinkalium die Regionen  $\lambda$  508.3 —  $\lambda_1$  501.0 und  $\lambda$  528.3 —  $\lambda_1$  521.1 ein entgegengesetztes Verhalten, da das Dunkelheitsmaximum eines Streifens bei  $\lambda$  515.9 zwischen beiden Regionen liegt.

Außerdem scheint sich die Intensität der Absorption in den Spektren fast aller Körper an und für sich schon beim Erwärmen zu verändern. Dieses kann man in der Weise messen, daß man die Lage des Okularspaltes im Beobachtungsfernrohr allerdings unverändert läßt, jedoch das Fernrohr selbst um gerade so weit und in derselben Richtung verschiebt, als sich die Lage der Absorptionen

fast konstant bleiben. Dieses verschiedene Verhalten rührt daher, daß, wie anfangs gezeigt wurde, auch die Lage der Absorptionen im Spektrum sich verschiebt. Wandert beispielsweise das Dunkelheitsmaximum eines im Gelbgrün befindlichen Streifens beim Erwärmen der Absorptionsflüssigkeit nach Rot, so wird bei Messung der übrigbleibenden Lichtstärke in einer ersten Region, die vom Streifen aus nach der weniger brechbaren Seite des Spektrums hin liegt, bei höherer Temperatur der Lösung eine größere Lichtabsorption sich geltend machen, als bei niedriger Temperatur, und es muß in diesem Falle der gefundene Wert für die übrigbleibende Lichtstärke geringer sein. In einer zweiten Region, die auf der anderen Seite des Streifens liegt, tritt der umgekehrte Fall ein.



Beispiele für derartige Fälle sind in oben mitgeteilter Tabelle enthalten; so sei auf die zuletzt aufgeführten Messungen des Tetrajodfluoresceinkaliums und Eosinkaliums hingewiesen. Das Dunkelheitsmaximum von Tetrajodfluoresceinkalium in Wasser liegt zwischen den beiden zu quantitativen Bestimmungen benutzten Regionen, nämlich ca. bei  $\lambda$  525.0, und wandert beim Erwärmen der Lösung nach Rot. Dementsprechend wächst in der Region  $\lambda$  501.6 —  $\lambda_1$  493.6 beim Erwärmen die übrigbleibende Lichtstärke, während in der auf der anderen Seite des Streifens gelegenen Region  $\lambda$  552.6 —  $\lambda_1$  540.6 der Wert für die Lichtstärke fällt. Ebenso zeigen beim Eosinkalium die Regionen  $\lambda$  508.3 —  $\lambda_1$  501.0 und  $\lambda$  528.3 —  $\lambda_1$  521.1 ein entgegengesetztes Verhalten, da das Dunkelheitsmaximum eines Streifens bei  $\lambda$  515.9 zwischen beiden Regionen liegt.

Außerdem scheint sich die Intensität der Absorption in den Spektren fast aller Körper an und für sich schon beim Erwärmen zu verändern. Dieses kann man in der Weise messen, daß man die Lage des Okularspaltes im Beobachtungsfernrohr allerdings unverändert läßt, jedoch das Fernrohr selbst um gerade so weit und in derselben Richtung verschiebt, als sich die Lage der Absorptionen

qualitativ im Spektrum beim Erwärmen der Flüssigkeit verschiebt. Als Beispiel für diesen Fall dienen die beiden letzten, in obiger Tabelle angeführten Messungen des Eosinkaliums in den Regionen  $\lambda$  516.9 —  $\lambda_1$  509.8 und  $\lambda$  518.0 —  $\lambda_1$  510.9.

Es geht aus obigen Messungen hervor, daß man mit größerer Sorgfalt, als vielleicht bisher geschehen, nicht nur bei qualitativen, sondern auch bei quantitativen Messungen von Absorptionsspektren auf die Temperatur der lichtabsorbierenden Flüssigkeit zu achten hat. Dieselbe soll sich durch Wärmestrahlung von der Lichtquelle während der Beobachtung nicht viel mehr als 5° erwärmen, eventuell ist eine neue Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit in die Absorptionszelle einzufüllen.

Wenn man nicht elektrisches Licht zur Verfügung hat und davon Abstand nimmt, eine Isolierschicht gegen Wärmestrahlen zwischen Absorptionsgefäß und Lampe einzuschalten, so thut man nach obigen Gesichtspunkten gut, bei gegebener Entfernung des Spaltes von der Lichtquelle, diese nicht zu hell (heiß) zu wählen und zugleich sich desjenigen Verfahrens der Spektrophotometrie zu bedienen, welches das hellste Spektrum liefert; dieses ist die VIERORDTSche Methode.

### 3. Verbesserte Form des Vierordtschen Spektrophotometers.

In letzter Zeit haben wir mit Erfolg eine Verbindung des VIERORDTSchen Doppelspaltes mit dem von HÜFNER bei seinem neueren Spektrophotometer beschriebenen rhombischen Reflexionsprisma benützt. Es ist das besondere Verdienst von W. OSTWALD bei Gelegenheit eines Referates auf die Möglichkeit einer vorteilhaften Kombination dieser beiden Methoden hingewiesen zu haben; wir haben diesen Vorschlag praktisch durchgeführt und möchten in Kürze die Versuchsanordnung schildern. Allerdings wird bei dieser Anordnung des Apparates die Helligkeit des Spektrums durch den Lichtverlust im dem Reflexionskörper im Verhältnis 1 : 0.842 vermindert;<sup>1</sup> man hat aber den unleugbaren Vorteil, die Trennungslinie der beiden Spektren wesentlich zu verschärfen.

In Fig. 2 führen wir die angedeutete Anordnung vor. In derselben ist *D* der am Ende des Spaltrohres *S* befestigte symmetrische

<sup>1</sup> Zeitschr. physik. Chem. 7, 240.

qualitativ im Spektrum beim Erwärmen der Flüssigkeit verschiebt. Als Beispiel für diesen Fall dienen die beiden letzten, in obiger Tabelle angeführten Messungen des Eosinkaliums in den Regionen  $\lambda$  516.9 —  $\lambda_1$  509.8 und  $\lambda$  518.0 —  $\lambda_1$  510.9.

Es geht aus obigen Messungen hervor, daß man mit größerer Sorgfalt, als vielleicht bisher geschehen, nicht nur bei qualitativen, sondern auch bei quantitativen Messungen von Absorptionsspektren auf die Temperatur der lichtabsorbierenden Flüssigkeit zu achten hat. Dieselbe soll sich durch Wärmestrahlung von der Lichtquelle während der Beobachtung nicht viel mehr als 5° erwärmen, eventuell ist eine neue Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit in die Absorptionszelle einzufüllen.

Wenn man nicht elektrisches Licht zur Verfügung hat und davon Abstand nimmt, eine Isolierschicht gegen Wärmestrahlen zwischen Absorptionsgefäß und Lampe einzuschalten, so thut man nach obigen Gesichtspunkten gut, bei gegebener Entfernung des Spaltes von der Lichtquelle, diese nicht zu hell (heiß) zu wählen und zugleich sich desjenigen Verfahrens der Spektrophotometrie zu bedienen, welches das hellste Spektrum liefert; dieses ist die VIERORDTSche Methode.

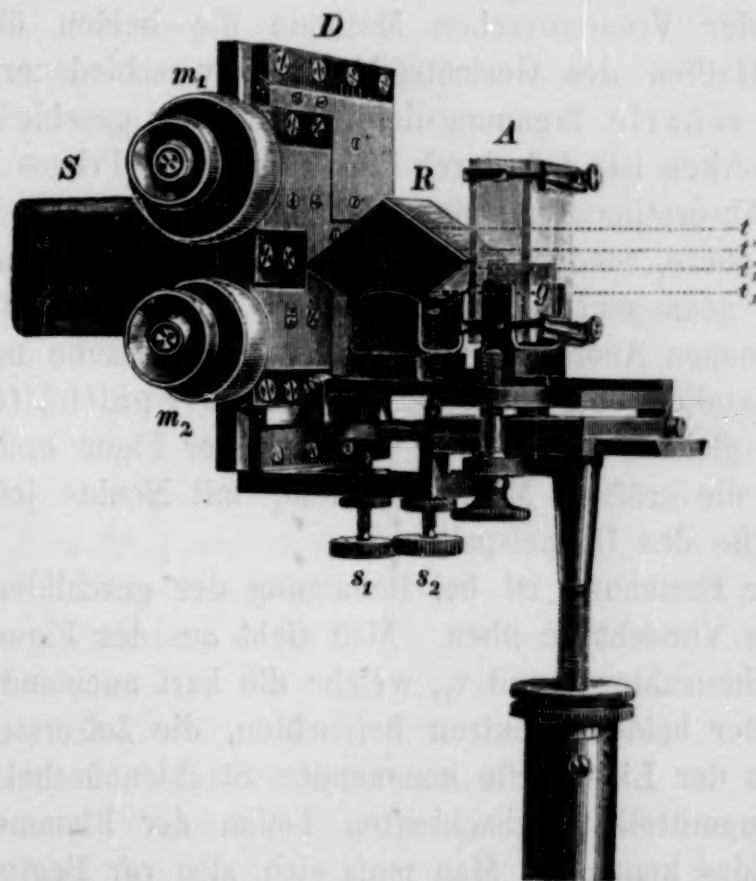
### 3. Verbesserte Form des Vierordtschen Spektrophotometers.

In letzter Zeit haben wir mit Erfolg eine Verbindung des VIERORDTSchen Doppelspaltes mit dem von HÜFNER bei seinem neueren Spektrophotometer beschriebenen rhombischen Reflexionsprisma benützt. Es ist das besondere Verdienst von W. OSTWALD bei Gelegenheit eines Referates auf die Möglichkeit einer vorteilhaften Kombination dieser beiden Methoden hingewiesen zu haben; wir haben diesen Vorschlag praktisch durchgeführt und möchten in Kürze die Versuchsanordnung schildern. Allerdings wird bei dieser Anordnung des Apparates die Helligkeit des Spektrums durch den Lichtverlust im dem Reflexionskörper im Verhältnis 1 : 0.842 vermindert;<sup>1</sup> man hat aber den unleugbaren Vorteil, die Trennungslinie der beiden Spektren wesentlich zu verschärfen.

In Fig. 2 führen wir die angedeutete Anordnung vor. In derselben ist *D* der am Ende des Spaltrohres *S* befestigte symmetrische

<sup>1</sup> Zeitschr. physik. Chem. 7, 240.

Doppelspalt,<sup>1</sup> dessen beide Hälften durch die Mikrometerschrauben  $m_1$  und  $m_2$  in meßbarer Weise geöffnet werden können. Davor gelagert sieht man den Reflexionskörper  $R$ , welcher so befestigt ist, daß die dem Spalt zunächst befindliche horizontale Kante sich in gleicher Höhe, sowie in unmittelbarer Berührung mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften befindet, sowie daß der horizontale Schnitt des Rhombus in der Verlängerung der optischen Axe des Spaltrohres steht. Zur genauen Herbeiführung dieser Stellung dienen die beiden Stellschrauben  $s_1$  und  $s_2$ . Während des Arbeitens ist der Reflexionskörper  $R$  zur Abhaltung fremden Lichtes mit einer Kapsel bedeckt, welche in der Figur der Deutlichkeit wegen fortgelassen ist.

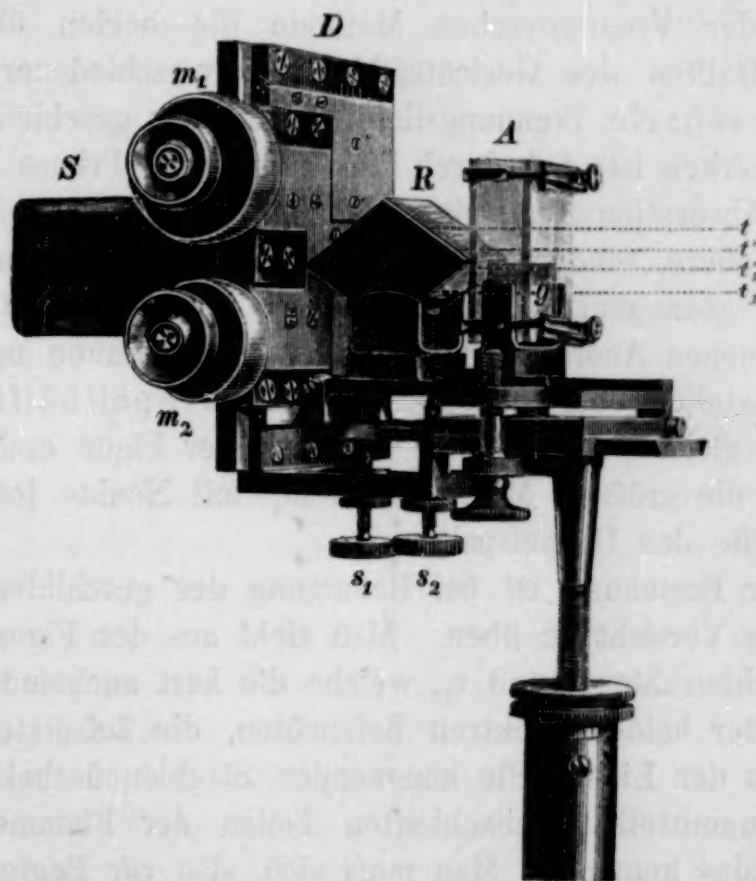


Unmittelbar vor dem Reflexionsprisma steht das Absorptionsgefäß  $A$  für die zu untersuchende Lösung mit dem SCHULZschen Glaskörper  $g$  auf einem Mikrometerstativ, durch welches es in die richtige Lage zu den übrigen Teilen des Apparates gebracht werden kann.

Die von der Lichtquelle kommenden Strahlenbüschel durchlaufen das Absorptionsgefäß und das Reflexionsprisma in der bereits von

<sup>1</sup> KRÜSS: *Kolorimetrie* u. s. w., pag. 90.

Doppelspalt,<sup>1</sup> dessen beide Hälften durch die Mikrometerschrauben  $m_1$  und  $m_2$  in meßbarer Weise geöffnet werden können. Davor gelagert sieht man den Reflexionskörper  $R$ , welcher so befestigt ist, daß die dem Spalt zunächst befindliche horizontale Kante sich in gleicher Höhe, sowie in unmittelbarer Berührung mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften befindet, sowie daß der horizontale Schnitt des Rhombus in der Verlängerung der optischen Axe des Spaltrohres steht. Zur genauen Herbeiführung dieser Stellung dienen die beiden Stellschrauben  $s_1$  und  $s_2$ . Während des Arbeitens ist der Reflexionskörper  $R$  zur Abhaltung fremden Lichtes mit einer Kapsel bedeckt, welche in der Figur der Deutlichkeit wegen fortgelassen ist.



Unmittelbar vor dem Reflexionsprisma steht das Absorptionsgefäß  $A$  für die zu untersuchende Lösung mit dem SCHULZschen Glaskörper  $g$  auf einem Mikrometerstativ, durch welches es in die richtige Lage zu den übrigen Teilen des Apparates gebracht werden kann.

Die von der Lichtquelle kommenden Strahlenbüschel durchlaufen das Absorptionsgefäß und das Reflexionsprisma in der bereits von

<sup>1</sup> KRÜSS: *Kolorimetrie* u. s. w., pag. 90.

HÜFNER beschriebenen Weise. Das obere Bündel  $tt'$  fällt auf die untere Hälfte des Spaltes, das untere Bündel  $t_1 t_1'$  auf die obere, und zwar so, daß die Strahlen  $t$  und  $t_1$  in der horizontalen dem Spalt nächsten Kante des Reflexionskörpers aneinander grenzen. Die den untersten und den obersten Teil des Spaltes beleuchtenden Strahlen  $t'$  und  $t_1'$  lassen dagegen bei ihrem Durchtritte durch das Absorptionsgefäß einen mehrere Millimeter breiten Raum frei, innerhalb dessen die obere Fläche des Glaskörpers  $g$  — die Grenze zwischen den beiden verschieden dicken Schichten der Lösung — Platz findet, ohne wie bei der ursprünglichen VIERORDTSchen Einrichtung durch Verbreiterung der Trennungslinie beider Spektren einen störenden Einfluß auszuüben. Durch diese Versuchsanordnung sind auch bei der VIERORDTSchen Methode die beiden übereinander liegenden Hälften des Gesichtsfeldes bei verschiedener Helligkeit durch eine scharfe Trennungslinie voneinander geschieden.

Zu bemerken ist, daß durch Einschaltung des Primas  $R$  zwischen Spalt und Absorptionsgefäß das Bild umgekehrt wird und nicht wie bisher die obere, sondern die untere Spalthälfte von dem durch die Flüssigkeit gegangenen Licht beleuchtet wird. Man läßt deshalb bei dieser neuen Anordnung die untere Meßschraube  $m_2$  auf 100<sup>1</sup> ( $J = 1$ ) eintreten und verengt die obere Spalthälfte bis zur Einstellung gleicher Helligkeit. Wie aus der Figur ersichtlich, befindet sich die größere Meßstrommel  $m_1$  mit Nonius jetzt an der oberen Hälfte des Doppelspaltes  $D$ .

In einer Beziehung ist bei Benutzung der geschilderten Anordnung einige Vorsicht zu üben. Man sieht aus der Figur, daß diejenigen Lichtstrahlen  $t$  und  $t_1$ , welche die hart aneinander grenzenden Teile der beiden Spektren beleuchten, die äußersten Strahlen in dem aus der Lichtquelle kommenden Strahlenbüschel sind, also nicht aus unmittelbar benachbarten Teilen der Flamme, oder des Flammenbildes kommen. Man muß sich also vor Beginn des Versuches überzeugen, daß ohne Einschaltung des Absorptionsgefäßes das obere und das untere Spektrum bei gleicher Spaltbreite auch gleiche Helligkeit haben. Bei dem HÜFNERSchen Polarisationsapparate tritt dieser Umstand nicht so in den Vordergrund; dort ist in das untere Strahlenbüschel  $t, t_1'$  ein NICOLSches Prisma eingeschaltet. Um die hierdurch verursachte Lichtschwächung auch

<sup>1</sup> beziehungsweise 91, wenn man mit wässerigen Lösungen arbeitet. Näheres siehe: KRÜSS, *Kolorimetrie*, 153.

HÜFNER beschriebenen Weise. Das obere Bündel  $tt'$  fällt auf die untere Hälfte des Spaltes, das untere Bündel  $t_1 t_1'$  auf die obere, und zwar so, daß die Strahlen  $t$  und  $t_1$  in der horizontalen dem Spalt nächsten Kante des Reflexionskörpers aneinander grenzen. Die den untersten und den obersten Teil des Spaltes beleuchtenden Strahlen  $t'$  und  $t_1'$  lassen dagegen bei ihrem Durchtritte durch das Absorptionsgefäß einen mehrere Millimeter breiten Raum frei, innerhalb dessen die obere Fläche des Glaskörpers  $g$  — die Grenze zwischen den beiden verschieden dicken Schichten der Lösung — Platz findet, ohne wie bei der ursprünglichen VIERORDTSchen Einrichtung durch Verbreiterung der Trennungslinie beider Spektren einen störenden Einfluß auszuüben. Durch diese Versuchsanordnung sind auch bei der VIERORDTSchen Methode die beiden übereinander liegenden Hälften des Gesichtsfeldes bei verschiedener Helligkeit durch eine scharfe Trennungslinie voneinander geschieden.

Zu bemerken ist, daß durch Einschaltung des Primas  $R$  zwischen Spalt und Absorptionsgefäß das Bild umgekehrt wird und nicht wie bisher die obere, sondern die untere Spalthälfte von dem durch die Flüssigkeit gegangenen Licht beleuchtet wird. Man läßt deshalb bei dieser neuen Anordnung die untere Meßschraube  $m_2$  auf 100<sup>1</sup> ( $J = 1$ ) eintreten und verengt die obere Spalthälfte bis zur Einstellung gleicher Helligkeit. Wie aus der Figur ersichtlich, befindet sich die größere Meßstrommel  $m_1$  mit Nonius jetzt an der oberen Hälfte des Doppelspaltes  $D$ .

In einer Beziehung ist bei Benutzung der geschilderten Anordnung einige Vorsicht zu üben. Man sieht aus der Figur, daß diejenigen Lichtstrahlen  $t$  und  $t_1$ , welche die hart aneinander grenzenden Teile der beiden Spektren beleuchten, die äußersten Strahlen in dem aus der Lichtquelle kommenden Strahlenbüschel sind, also nicht aus unmittelbar benachbarten Teilen der Flamme, oder des Flammenbildes kommen. Man muß sich also vor Beginn des Versuches überzeugen, daß ohne Einschaltung des Absorptionsgefäßes das obere und das untere Spektrum bei gleicher Spaltbreite auch gleiche Helligkeit haben. Bei dem HÜFNERSchen Polarisationsapparate tritt dieser Umstand nicht so in den Vordergrund; dort ist in das untere Strahlenbüschel  $t, t_1'$  ein NICOLSches Prisma eingeschaltet. Um die hierdurch verursachte Lichtschwächung auch

<sup>1</sup> beziehungsweise 91, wenn man mit wässerigen Lösungen arbeitet. Näheres siehe: KRÜSS, *Kolorimetrie*, 153.

auf das obere Strahlenbüschel  $tt'$  auszuüben, muß dieses durch einen Rauchglaskeil hindurch treten; letzterer muß wegen der auswählenden Absorption des Rauchglases zur Herbeiführung gleicher Helligkeit in beiden Spektren ohnedies für jede Spektralregion besonders eingestellt werden. In analoger Weise hat man also auch bei der VIERORDTSchen Methode vor Ausführung jeder Versuchsreihe die richtige Aufstellung des Apparates und der Lampe zu prüfen, eventuell letztere vermöge der am Fuß angebrachten Vorrichtung etwas zu heben, oder zu senken.

auf das obere Strahlenbüschel  $tt'$  auszuüben, muß dieses durch einen Rauchglaskeil hindurch treten; letzterer muß wegen der auswählenden Absorption des Rauchglases zur Herbeiführung gleicher Helligkeit in beiden Spektren ohnedies für jede Spektralregion besonders eingestellt werden. In analoger Weise hat man also auch bei der VIERORDTSchen Methode vor Ausführung jeder Versuchsreihe die richtige Aufstellung des Apparates und der Lampe zu prüfen, eventuell letztere vermöge der am Fuß angebrachten Vorrichtung etwas zu heben, oder zu senken.

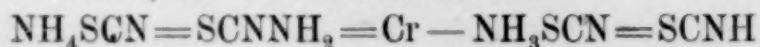
## Über die Rhodanide einiger ammoniakalischer Chromverbindungen.

Von

OTTO NORDENSKJÖLD.

MORLAND<sup>1</sup> hat erwiesen, daß man bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf schmelzendes Rhodanammonium eine rote krystallisierende Verbindung erhält, welche ihn zu den ammoniakalischen Chromverbindungen führte, und die seinen Analysen nach die Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hatte.

REINECKE<sup>2</sup> zeigte später, daß die Formel eine andere war. Seiner Ansicht nach ist die Konstitutionsformel  $4(\text{SCN})\text{N}_2(\text{CrH}_5)\text{H} \cdot \text{NH}_4$ , welche etwa so gedeutet werden kann, daß diese Verbindung das Ammoniumsalz einer Säure ist, die eine Konstitution



besitzt. Durch Behandeln des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit Alkalien erhielt er die Alkali-Salze dieser Säure, durch Fällern mit Hg-, Cu- und Ag-Salzen entsprechende, in Wasser unlösliche Salze. Die freie Säure endlich glaubte er durch Behandeln des Hg-Salzes mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten zu haben, hat sie aber nicht analysieren können. Weitere Angaben über diese Verbindungen finden sich in der Litteratur nicht; weil es aber von einigem Interesse schien, das Produkt dieser eigentümlichen Reaktion etwas näher zu studieren, so habe ich eine Untersuchung vorgenommen, deren Resultate ich hier mitteilen will.

Die empirische Zusammensetzung der aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , oder besser  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dargestellten und umkrystallisierten Verbindung ist, wie ich die Angaben REINECKES bestätigt gefunden habe,  $\text{CrN}_7\text{H}_{10}\text{C}_4\text{S}_4$ . Die Verbindung tauscht bei Behandlung mit KOH eine  $\text{NH}_4$ -Gruppe gegen K aus; die Formel ist also  $\text{CrN}_6\text{H}_6\text{C}_4\text{S}_4(\text{NH}_4)$ . Daß es sich um Rhodanide handelt, kann man wohl als bewiesen annehmen, da die Verbindung beim Zersetzen mit Alkalien die entsprechenden Alkalirhodanide ergiebt, nicht aber, wie ich gefunden habe, Spuren von Thioharnstoff; man darf also die Formel  $\text{CrN}_2\text{H}_6(\text{SCN})_4\text{NH}_4$  annehmen. Nach dieser Zusammensetzung erschien es schon im voraus wahrscheinlich, daß der Körper eine sogen. ammoniakalische

<sup>1</sup> *Quarterl. Journ. Chem. soc.* **13**, 252; *ref. Chem. Cbl.* (1861), 543.

<sup>2</sup> *Ann. Chem.* **126**, 113.

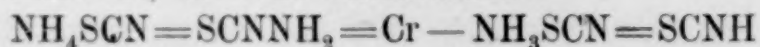
## Über die Rhodanide einiger ammoniakalischer Chromverbindungen.

Von

OTTO NORDENSKJÖLD.

MORLAND<sup>1</sup> hat erwiesen, daß man bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf schmelzendes Rhodanammonium eine rote krystallisierende Verbindung erhält, welche ihn zu den ammoniakalischen Chromverbindungen führte, und die seinen Analysen nach die Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hatte.

REINECKE<sup>2</sup> zeigte später, daß die Formel eine andere war. Seiner Ansicht nach ist die Konstitutionsformel  $4(\text{SCN})\text{N}_2(\text{CrH}_5)\text{H} \cdot \text{NH}_4$ , welche etwa so gedeutet werden kann, daß diese Verbindung das Ammoniumsalz einer Säure ist, die eine Konstitution



besitzt. Durch Behandeln des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit Alkalien erhielt er die Alkali-Salze dieser Säure, durch Fällern mit Hg-, Cu- und Ag-Salzen entsprechende, in Wasser unlösliche Salze. Die freie Säure endlich glaubte er durch Behandeln des Hg-Salzes mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten zu haben, hat sie aber nicht analysieren können. Weitere Angaben über diese Verbindungen finden sich in der Litteratur nicht; weil es aber von einigem Interesse schien, das Produkt dieser eigentümlichen Reaktion etwas näher zu studieren, so habe ich eine Untersuchung vorgenommen, deren Resultate ich hier mitteilen will.

Die empirische Zusammensetzung der aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , oder besser  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dargestellten und umkrystallisierten Verbindung ist, wie ich die Angaben REINECKES bestätigt gefunden habe,  $\text{CrN}_7\text{H}_{10}\text{C}_4\text{S}_4$ . Die Verbindung tauscht bei Behandlung mit KOH eine  $\text{NH}_4$ -Gruppe gegen K aus; die Formel ist also  $\text{CrN}_6\text{H}_6\text{C}_4\text{S}_4(\text{NH}_4)$ . Daß es sich um Rhodanide handelt, kann man wohl als bewiesen annehmen, da die Verbindung beim Zersetzen mit Alkalien die entsprechenden Alkalirhodanide ergiebt, nicht aber, wie ich gefunden habe, Spuren von Thioharnstoff; man darf also die Formel  $\text{CrN}_2\text{H}_6(\text{SCN})_4\text{NH}_4$  annehmen. Nach dieser Zusammensetzung erschien es schon im voraus wahrscheinlich, daß der Körper eine sogen. ammoniakalische

<sup>1</sup> *Quarterl. Journ. Chem. soc.* **13**, 252; *ref. Chem. Cbl.* (1861), 543.

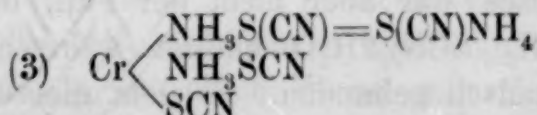
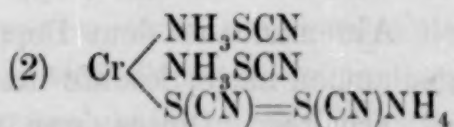
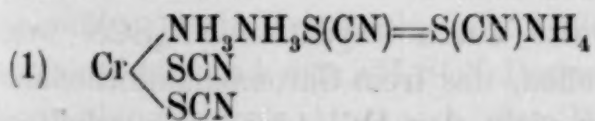
<sup>2</sup> *Ann. Chem.* **126**, 113.

Verbindung war, und diese Ansicht hat sich auch allgemein geltend gemacht, obwohl sie nicht in der Abhandlung REINECKES direkt ausgesprochen wird. So hat CLEVE<sup>1</sup> als wahrscheinlich die Konstitutionsformel  $\text{Cr}_2\text{H}_3\text{N}_6\text{CNS} + 2\text{NH}_4\text{SCN}$  aufgestellt, eine Formel, die auch, wie ich unten zeigen werde, als richtig angenommen werden kann.

Die Ansicht, daß eine ammoniakalische Verbindung vorliegt, findet nämlich in der Bildungsweise keine nähere Stütze, denn man kennt keine, oder nur sehr wenige ammoniakalische Verbindungen, die ohne direkte Einwirkung von Ammoniak gebildet werden; hinzu kommt, daß die Reaktion hier sehr stürmisch ist und bei ziemlich hoher Temperatur vor sich geht, was die Möglichkeit von etwas größeren Umlagerungen denkbar macht. Ich habe deshalb versucht, die Verbindung durch direkte Einwirkung von  $\text{NH}_3$  an  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$  zu erhalten, und dies ist mir auch gelungen durch Zusatz von konzentrierter Ammonflüssigkeit zu einer geschmolzenen Mischung der beiden Rhodanide. Die Formel der Verbindung ist somit wirklich  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{NH}_4$ .

Um völlig die obenerwähnte CLEVESche Formel zu beweisen, habe ich versucht, durch Behandlung mit einigen Reaktionsmitteln  $\text{NH}_4\text{SCN}$  wegzunehmen und die freie Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3$  darzustellen. Dies ist mir durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in der Weise gelungen, daß ich eine wohl krystallisierende Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten habe, welche direkt durch Behandlung mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  das ursprüngliche  $\text{NH}_4$ -Salz giebt. Und so kann es wohl kein Zweifel sein, daß die Verbindung Chromodiaminrhodanid-Rhodan-ammonium ist und die Formel  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{S}(\text{CN})\text{NH}_4$  besitzt.

Für eine solche Verbindung kann man sich folgende 3 Strukturformeln denken.



Die letzte unsymmetrische Formel ist wohl von diesen drei die am wenigsten wahrscheinliche. Zwischen den beiden ersten zu entscheiden, ist dagegen nicht so leicht. Die einzige Eigenschaft, von der man hierbei ausgehen kann, ist die Stabilität der Verbindung

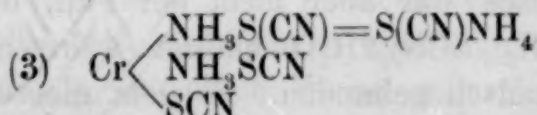
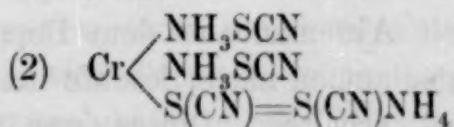
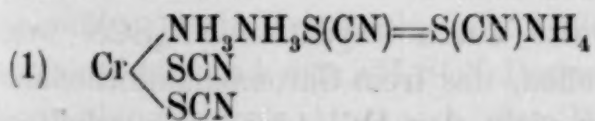
<sup>1</sup> *Lärobok i Kemi*. Stockholm (1877), 354.

Verbindung war, und diese Ansicht hat sich auch allgemein geltend gemacht, obwohl sie nicht in der Abhandlung REINECKES direkt ausgesprochen wird. So hat CLEVE<sup>1</sup> als wahrscheinlich die Konstitutionsformel  $\text{Cr}_2\text{H}_3\text{N}_6\text{CNS} + 2\text{NH}_4\text{SCN}$  aufgestellt, eine Formel, die auch, wie ich unten zeigen werde, als richtig angenommen werden kann.

Die Ansicht, daß eine ammoniakalische Verbindung vorliegt, findet nämlich in der Bildungsweise keine nähere Stütze, denn man kennt keine, oder nur sehr wenige ammoniakalische Verbindungen, die ohne direkte Einwirkung von Ammoniak gebildet werden; hinzu kommt, daß die Reaktion hier sehr stürmisch ist und bei ziemlich hoher Temperatur vor sich geht, was die Möglichkeit von etwas größeren Umlagerungen denkbar macht. Ich habe deshalb versucht, die Verbindung durch direkte Einwirkung von  $\text{NH}_3$  an  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$  zu erhalten, und dies ist mir auch gelungen durch Zusatz von konzentrierter Ammonflüssigkeit zu einer geschmolzenen Mischung der beiden Rhodanide. Die Formel der Verbindung ist somit wirklich  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{NH}_4$ .

Um völlig die obenerwähnte CLEVESche Formel zu beweisen, habe ich versucht, durch Behandlung mit einigen Reaktionsmitteln  $\text{NH}_4\text{SCN}$  wegzunehmen und die freie Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3$  darzustellen. Dies ist mir durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in der Weise gelungen, daß ich eine wohl krystallisierende Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten habe, welche direkt durch Behandlung mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  das ursprüngliche  $\text{NH}_4$ -Salz giebt. Und so kann es wohl kein Zweifel sein, daß die Verbindung Chromodiaminrhodanid-Rhodan-ammonium ist und die Formel  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{S}(\text{CN})\text{NH}_4$  besitzt.

Für eine solche Verbindung kann man sich folgende 3 Strukturformeln denken.



Die letzte unsymmetrische Formel ist wohl von diesen drei die am wenigsten wahrscheinliche. Zwischen den beiden ersten zu entscheiden, ist dagegen nicht so leicht. Die einzige Eigenschaft, von der man hierbei ausgehen kann, ist die Stabilität der Verbindung

<sup>1</sup> *Lärobok i Kemi*. Stockholm (1877), 354.

gegen Mineralsäuren; man kann weder durch Behandlung mit HCl, noch mit konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein einziges Rhodanmolekül gegen Cl, oder  $\text{SO}_4$  austauschen, und demzufolge betrachte ich die Formel (1) als die wahrscheinlichere, denn diese erklärt völlig die erwähnte Eigenschaft. Es ist jedoch zu bemerken, daß auch die Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kein Rhodanmolekül gegen negative Radikale austauscht; die Verbindung wird aber leichter zersetzt, als das  $\text{NH}_4$ -Salz. Man muß sich also denken, daß das Rhodan in diesen Verbindungen sehr fest gebunden ist, und in dieser Hinsicht ist die folgende Reaktion von einigem Interesse. Ich habe nämlich durch freiwilliges Verdampfen einer Mischung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{CrCl}_2$ , nach der Methode CRISTENSENS<sup>1</sup> dargestellt, eine Verbindung erhalten, die ich nicht näher untersucht habe, die aber etwa dieselbe empirische Zusammensetzung wie das  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Doppelsalz haben muß, obwohl sie mit diesem nicht identisch ist; Chlor muß also in diesem Falle von Rhodan ausgetrieben worden sein.

Aus dem  $\text{NH}_4$ -Salze kann man andere Metallsalze durch Fällern mit den entsprechenden löslichen Salzen darstellen (auch diejenigen Rhodandoppelsalze, die in Wasser leicht löslich sind, sind nämlich in Salzlösungen schwerer löslich). Auch durch Fällern mit Salzen von organischen Basen erhält man entsprechende Salze, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Von diesen ist das Anilinsalz bemerkenswert, weil es bei Behandlung mit Anilin zwei Moleküle von demselben aufnimmt und so Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodananilin,  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , bildet. Eine entsprechende Verbindung habe ich aus Äthylendiamin, nicht aber aus Piperidin erhalten.

Mit Jod geben die Doppelsalze Additionsverbindungen, die auf ein Molekül Salz ein Atom Jod enthalten.

Als man aus dem Doppelsalze durch Oxydation  $\text{NH}_4\text{SCN}$  weggenommen hatte, konnte man hoffen, das freie Chromodiaminrhodanid zu erhalten. Dieses war aber nicht der Fall, denn die erhaltene Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält wahrscheinlich die zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle chemisch gebunden. Es geht dieses nicht nur daraus hervor, daß man nicht ohne Zersetzung die Verbindung von Wasser befreien kann, sondern man kann auch durch Behandlung mit Aminen das eine, oder beide Wassermoleküle gegen diese austauschen. Es ist also wahrscheinlich, daß die Verbindung zu derjenigen Klasse

<sup>1</sup> Journ. prakt. chem., 131. 54.

gegen Mineralsäuren; man kann weder durch Behandlung mit HCl, noch mit konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein einziges Rhodanmolekül gegen Cl, oder  $\text{SO}_4$  austauschen, und demzufolge betrachte ich die Formel (1) als die wahrscheinlichere, denn diese erklärt völlig die erwähnte Eigenschaft. Es ist jedoch zu bemerken, daß auch die Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kein Rhodanmolekül gegen negative Radikale austauscht; die Verbindung wird aber leichter zersetzt, als das  $\text{NH}_4$ -Salz. Man muß sich also denken, daß das Rhodan in diesen Verbindungen sehr fest gebunden ist, und in dieser Hinsicht ist die folgende Reaktion von einigem Interesse. Ich habe nämlich durch freiwilliges Verdampfen einer Mischung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{CrCl}_2$ , nach der Methode CRISTENSENS<sup>1</sup> dargestellt, eine Verbindung erhalten, die ich nicht näher untersucht habe, die aber etwa dieselbe empirische Zusammensetzung wie das  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Doppelsalz haben muß, obwohl sie mit diesem nicht identisch ist; Chlor muß also in diesem Falle von Rhodan ausgetrieben worden sein.

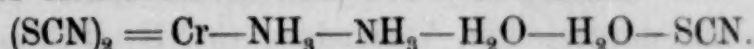
Aus dem  $\text{NH}_4$ -Salze kann man andere Metallsalze durch Fällern mit den entsprechenden löslichen Salzen darstellen (auch diejenigen Rhodandoppelsalze, die in Wasser leicht löslich sind, sind nämlich in Salzlösungen schwerer löslich). Auch durch Fällern mit Salzen von organischen Basen erhält man entsprechende Salze, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Von diesen ist das Anilinsalz bemerkenswert, weil es bei Behandlung mit Anilin zwei Moleküle von demselben aufnimmt und so Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodananilin,  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , bildet. Eine entsprechende Verbindung habe ich aus Äthylendiamin, nicht aber aus Piperidin erhalten.

Mit Jod geben die Doppelsalze Additionsverbindungen, die auf ein Molekül Salz ein Atom Jod enthalten.

Als man aus dem Doppelsalze durch Oxydation  $\text{NH}_4\text{SCN}$  weggenommen hatte, konnte man hoffen, das freie Chromodiaminrhodanid zu erhalten. Dieses war aber nicht der Fall, denn die erhaltene Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält wahrscheinlich die zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle chemisch gebunden. Es geht dieses nicht nur daraus hervor, daß man nicht ohne Zersetzung die Verbindung von Wasser befreien kann, sondern man kann auch durch Behandlung mit Aminen das eine, oder beide Wassermoleküle gegen diese austauschen. Es ist also wahrscheinlich, daß die Verbindung zu derjenigen Klasse

<sup>1</sup> Journ. prakt. chem., 131. 54.

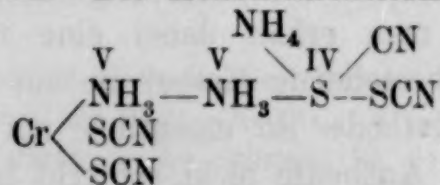
von Körpern zu rechnen ist, für welche JÖRGENSEN den Namen Oxine vorgeschlagen hat, und welche später PALMAER, um die nicht völlige Sicherheit in der Konstitutionsbestimmung anzudeuten, Aquo-verbindungen genannt hat. Sie ist also Chromodiamindiaquorhodanid. Wenn man für das  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Doppelsalz die Formel  $(\text{SCN})_2\text{CrNH}_3\text{NH}_3\text{S}(\text{CN}) = \text{S}(\text{CN})\text{NH}_4$  annimmt, so ist wohl die wahrscheinlichste Konstitutionsformel des Trirhodanids



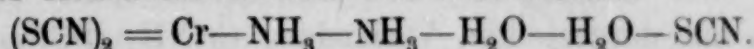
Behandelt man das Trirhodanid mit Anilin, so erhält man eine Verbindung, die aller Wahrscheinlichkeit nach Chromodiamindianilidorhodanid,  $(\text{SCN})_2\text{CrNH}_3\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{SCN}$ , ist. Bei Behandlung mit Piperidin, oder Äthylendiamin kann man dagegen nur das eine Wassermolekül austauschen; bei Pyridin und Methylanilin gelingt auch diese Reaktion nicht vollständig.

Die einzige bekannte ammoniakalische Verbindung, die eine dem  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Doppelsalze ähnliche Konstitution besitzt, ist das ERDMANNSCHE Kobalttetraminnitrit-Ammoniumnitrit, dessen Formel  $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_3 \cdot \text{NH}_4\text{ONO}$  geschrieben werden kann. Diese Verbindung ist freilich nicht näher untersucht; man kennt z. B. nicht ihr Verhalten gegen Mineralsäuren und somit nicht die nähere Konstitutionsformel. Aber die Reaktionen und Eigenschaften, welche bekannt sind, speziell die Löslichkeitsverhältnisse der Salze, sind durchgehend dieselben, wie diejenigen der Chromodiaminrhodanid-doppelsalze, besonders sind hierbei die schwerlöslichen Salze mit organischen Basen hervorzuheben. Man kann daher annehmen, daß diese beiden Reihen von Salzen völlig analoge Konstitution besitzen.

Eine weitere Möglichkeit für die Konstitution der Doppelsalze darf ich jedoch hier nicht unerwähnt lassen. Wie oben gesagt, kann man in dem Chromodiamindiaquorhodanid die beiden Wassermoleküle durch Behandeln mit Anilin gegen zwei Anilinmoleküle austauschen; und das  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Doppelsalz wird direkt aus derselben Verbindung durch Austausch der Wassermoleküle gegen  $\text{NH}_4\text{SCN}$  gebildet. Man sollte sich also denken können, daß in den Doppelsalzen das Rhodanid in derselben Weise gebunden sei, wie Anilin in den Anilidoverbindungen, d. h. an Stickstoff in Ammoniak und an Schwefel in Rhodan. Die Konstitutionsformel wäre also



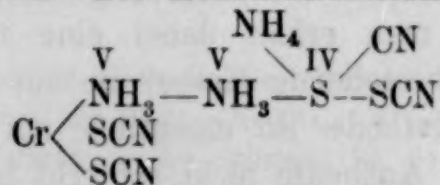
von Körpern zu rechnen ist, für welche JÖRGENSEN den Namen Oxine vorgeschlagen hat, und welche später PALMAER, um die nicht völlige Sicherheit in der Konstitutionsbestimmung anzudeuten, Aquo-verbindungen genannt hat. Sie ist also Chromodiamindiaquorhodanid. Wenn man für das  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Doppelsalz die Formel  $(\text{SCN})_2\text{CrNH}_3\text{NH}_3\text{S}(\text{CN}) = \text{S}(\text{CN})\text{NH}_4$  annimmt, so ist wohl die wahrscheinlichste Konstitutionsformel des Trirhodanids



Behandelt man das Trirhodanid mit Anilin, so erhält man eine Verbindung, die aller Wahrscheinlichkeit nach Chromodiamindianilidorhodanid,  $(\text{SCN})_2\text{CrNH}_3\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{SCN}$ , ist. Bei Behandlung mit Piperidin, oder Äthylendiamin kann man dagegen nur das eine Wassermolekül austauschen; bei Pyridin und Methylanilin gelingt auch diese Reaktion nicht vollständig.

Die einzige bekannte ammoniakalische Verbindung, die eine dem  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Doppelsalze ähnliche Konstitution besitzt, ist das ERDMANNsche Kobalttetraminnitrit-Ammoniumnitrit, dessen Formel  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{ONO})_3 \cdot \text{NH}_4\text{ONO}$  geschrieben werden kann. Diese Verbindung ist freilich nicht näher untersucht; man kennt z. B. nicht ihr Verhalten gegen Mineralsäuren und somit nicht die nähere Konstitutionsformel. Aber die Reaktionen und Eigenschaften, welche bekannt sind, speziell die Löslichkeitsverhältnisse der Salze, sind durchgehend dieselben, wie diejenigen der Chromodiaminrhodanid-doppelsalze, besonders sind hierbei die schwerlöslichen Salze mit organischen Basen hervorzuheben. Man kann daher annehmen, daß diese beiden Reihen von Salzen völlig analoge Konstitution besitzen.

Eine weitere Möglichkeit für die Konstitution der Doppelsalze darf ich jedoch hier nicht unerwähnt lassen. Wie oben gesagt, kann man in dem Chromodiamindiaquorhodanid die beiden Wassermoleküle durch Behandeln mit Anilin gegen zwei Anilinmoleküle austauschen; und das  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Doppelsalz wird direkt aus derselben Verbindung durch Austausch der Wassermoleküle gegen  $\text{NH}_4\text{SCN}$  gebildet. Man sollte sich also denken können, daß in den Doppelsalzen das Rhodanid in derselben Weise gebunden sei, wie Anilin in den Anilidoverbindungen, d. h. an Stickstoff in Ammoniak und an Schwefel in Rhodan. Die Konstitutionsformel wäre also



Es würden mithin in dieser Gruppe von Metallen keine ammoniakalischen Verbindungen mit nur zwei Molekülen  $\text{NH}_3$  existieren, ohne daß die Verbindung eine weitere Ammoniak ersetzende Gruppe enthielte. Zu solchen Gruppen wären dann zu rechnen Amine,  $\text{H}_2\text{O}$  in Aquoverbindungen, Rhodanide in diesen Chromrhodaniddoppelsalzen, Nitrite in ERDMANN'S obenerwähnten Doppelsalzen, und endlich ein, oder mehrere Moleküle  $\text{HgS}$  in der später zu beschreibenden, von mir dargestellten Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 6\text{HgS}$ .

### Experimenteller Teil.

#### I. Die Salze der Chromodiamminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure und ihre Derivate.

Das Ammoniumsalz —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNNH}_4$  — wird nach einer der beiden folgenden Methoden hergestellt:

1. Zu 3 Teilen  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , das in einer offenen Schale bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wird, setzt man nach und nach in kleinen Portionen 1 Teil gepulvertes Ammoniumbichromat. Unter stürmischer Ammoniakentwicklung erhält man dann eine feste rote Masse, die gepulvert und nachher einige Male mit Alkohol ausgekocht wird, um vom Überschusse an  $\text{NH}_4\text{SCN}$  befreit zu werden. Die etwas getrocknete Masse befreit man durch Waschen auf dem Filter mit kaltem Wasser von Chromat und krystallisiert nachher einmal, oder wiederholt aus Wasser, oder auch Alkohol um. Die Ausbeute ist nach dieser Methode ziemlich gut.

2. Man schmilzt zusammen  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Statt  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  zu verwenden, kann man auch in schmelzendes Rhodanammonium nicht zu scharf getrocknetes  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  einführen. Zu der noch etwas flüssigen Masse setzt man Ammoniakflüssigkeit von etwa 25 % in einigem Überschuß; man erhält dabei eine rote glänzende, aus regulären Krystallen bestehende Masse, die aus Wasser umkrystallisiert wird. Diese Methode ist eigentlich nur von theoretischem Interesse, obwohl die Ausbeute nicht schlecht ist.

Es würden mithin in dieser Gruppe von Metallen keine ammoniakalischen Verbindungen mit nur zwei Molekülen  $\text{NH}_3$  existieren, ohne daß die Verbindung eine weitere Ammoniak ersetzende Gruppe enthielte. Zu solchen Gruppen wären dann zu rechnen Amine,  $\text{H}_2\text{O}$  in Aquoverbindungen, Rhodanide in diesen Chromrhodaniddoppelsalzen, Nitrite in ERDMANN'S obenerwähnten Doppelsalzen, und endlich ein, oder mehrere Moleküle  $\text{HgS}$  in der später zu beschreibenden, von mir dargestellten Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 6\text{HgS}$ .

### Experimenteller Teil.

#### I. Die Salze der Chromodiamminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure und ihre Derivate.

Das Ammoniumsalz —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNNH}_4$  — wird nach einer der beiden folgenden Methoden hergestellt:

1. Zu 3 Teilen  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , das in einer offenen Schale bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wird, setzt man nach und nach in kleinen Portionen 1 Teil gepulvertes Ammoniumbichromat. Unter stürmischer Ammoniakentwicklung erhält man dann eine feste rote Masse, die gepulvert und nachher einige Male mit Alkohol ausgekocht wird, um vom Überschusse an  $\text{NH}_4\text{SCN}$  befreit zu werden. Die etwas getrocknete Masse befreit man durch Waschen auf dem Filter mit kaltem Wasser von Chromat und krystallisiert nachher einmal, oder wiederholt aus Wasser, oder auch Alkohol um. Die Ausbeute ist nach dieser Methode ziemlich gut.

2. Man schmilzt zusammen  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Statt  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  zu verwenden, kann man auch in schmelzendes Rhodanammonium nicht zu scharf getrocknetes  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  einführen. Zu der noch etwas flüssigen Masse setzt man Ammoniakflüssigkeit von etwa 25 % in einigem Überschuß; man erhält dabei eine rote glänzende, aus regulären Krystallen bestehende Masse, die aus Wasser umkrystallisiert wird. Diese Methode ist eigentlich nur von theoretischem Interesse, obwohl die Ausbeute nicht schlecht ist.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung hat die folgenden Resultate ergeben:

Ber. für		Gefunden <sup>1</sup>							
$\text{CrN}_7\text{H}_{10}\text{C}_4\text{S}_4$		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Cr	15.57	15.09	15.01	15.09	15.33	15.54	15.17	15.76	15.63
C	14.27	13.70	14.66	15.15	14.29	—	—	—	14.23
H	2.97	3.48	2.80	3.40	3.59	—	—	—	3.35
N	29.13	—	28.91	—	—	29.04	—	—	30.12
S	38.05	—	37.50	38.26	—	—	—	—	37.99

Das Material für die Analyse I—VI ist nach der Methode 1, für die Analyse VII—VIII nach Methode 2 dargestellt.

Das Salz krystallisiert in kleinen roten, dem regulären Systeme zugehörigen Krystallen, oder auch in großen roten, silberglänzenden Schuppen, die sich jedoch leicht in reguläre Krystalle umwandeln. Es ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol etwas weniger löslich, in Benzol völlig unlöslich. Von kochendem Wasser wird es, wenn es rein ist, sehr langsam zersetzt, und gegen verdünnte Säuren ist es fast ebenso beständig, wie gegen Wasser. Auch gegen konzentrierte Säuren ist es beständiger, als man nach den Angaben REINECKES glauben sollte. So kann man es aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren; die Lösung wird jedoch schon nach sehr kurzem Kochen zersetzt und grün. Ein Chlor enthaltendes Zwischenprodukt habe ich niemals erhalten. Auch mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann man es in der Kälte, oder sogar auf dem Wasserbade behandeln ohne völlige Zersetzung; auch hier habe ich kein ammoniakalisches Sulfat erhalten können. Von Alkalien, selbst  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , wird das Salz schon in der Kälte, wenn auch etwas langsam, sehr leicht aber beim Erwärmen zersetzt.

Bei Behandlung mit Brom in verdünnter Alkohollösung erhält man Krystalle von wechselndem Habitus; sie bestehen wahrscheinlich zum Teil aus unverändertem  $\text{NH}_4$ -Salze, zum Teil aus derselben Verbindung — einem ammoniakalischen Trirhodanid —, die man mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhält; Brom scheint sie aber nicht zu enthalten. Von Kaliumpermanganat wird das Salz völlig zu Chromat und Sulfat oxydiert.  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  wirken wahrscheinlich nicht ein. KONO und einige Tropfen  $\text{HCl}$  geben in einer Lösung des Salzes einen braunen,

<sup>1</sup> In den Analysen ist Cr durch direktes Glühen und Wägen des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestimmt; S durch Oxydation mit  $\text{KClO}_3$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; N nach DUMASScher Methode, und C und H durch Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom in offener Röhre, zur Kontrolle auch in Bajettröhren.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung hat die folgenden Resultate ergeben:

Ber. für		Gefunden <sup>1</sup>							
$\text{CrN}_7\text{H}_{10}\text{C}_4\text{S}_4$		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Cr	15.57	15.09	15.01	15.09	15.33	15.54	15.17	15.76	15.63
C	14.27	13.70	14.66	15.15	14.29	—	—	—	14.23
H	2.97	3.48	2.80	3.40	3.59	—	—	—	3.35
N	29.13	—	28.91	—	—	29.04	—	—	30.12
S	38.05	—	37.50	38.26	—	—	—	—	37.99

Das Material für die Analyse I—VI ist nach der Methode 1, für die Analyse VII—VIII nach Methode 2 dargestellt.

Das Salz krystallisiert in kleinen roten, dem regulären Systeme zugehörigen Krystallen, oder auch in großen roten, silberglänzenden Schuppen, die sich jedoch leicht in reguläre Krystalle umwandeln. Es ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol etwas weniger löslich, in Benzol völlig unlöslich. Von kochendem Wasser wird es, wenn es rein ist, sehr langsam zersetzt, und gegen verdünnte Säuren ist es fast ebenso beständig, wie gegen Wasser. Auch gegen konzentrierte Säuren ist es beständiger, als man nach den Angaben REINECKES glauben sollte. So kann man es aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren; die Lösung wird jedoch schon nach sehr kurzem Kochen zersetzt und grün. Ein Chlor enthaltendes Zwischenprodukt habe ich niemals erhalten. Auch mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann man es in der Kälte, oder sogar auf dem Wasserbade behandeln ohne völlige Zersetzung; auch hier habe ich kein ammoniakalisches Sulfat erhalten können. Von Alkalien, selbst  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , wird das Salz schon in der Kälte, wenn auch etwas langsam, sehr leicht aber beim Erwärmen zersetzt.

Bei Behandlung mit Brom in verdünnter Alkohollösung erhält man Krystalle von wechselndem Habitus; sie bestehen wahrscheinlich zum Teil aus unverändertem  $\text{NH}_4$ -Salze, zum Teil aus derselben Verbindung — einem ammoniakalischen Trirhodanid —, die man mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhält; Brom scheint sie aber nicht zu enthalten. Von Kaliumpermanganat wird das Salz völlig zu Chromat und Sulfat oxydiert.  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  wirken wahrscheinlich nicht ein. KONO und einige Tropfen  $\text{HCl}$  geben in einer Lösung des Salzes einen braunen,

<sup>1</sup> In den Analysen ist Cr durch direktes Glühen und Wägen des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestimmt; S durch Oxydation mit  $\text{KClO}_3$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; N nach DUMASScher Methode, und C und H durch Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom in offener Röhre, zur Kontrolle auch in Bajettröhren.

krystallinischen, sehr leicht löslichen Niederschlag, den ich nicht näher untersucht habe.

Mit Lösungen von Hg-, Ag- und Cu-Salzen oder auch von Salzen der organischen Basen giebt das  $\text{NH}_4$ -Salz die entsprechenden schwer löslichen, oder unlöslichen Salze. Mit  $\text{SnCl}_2$  giebt es einen krystallisierenden rotgelben, schwer löslichen Niederschlag, mit  $\text{PtCl}_4$  einen gelben amorphen, unlöslichen Niederschlag. Aus sehr konzentrierten Lösungen des Salzes fallen auch andere Metallsalze die entsprechenden Salze, so z. B. K-, Ba-, Ca-, Fe- und Bi-Salze.

#### Einwirkung von Anilin auf das Ammonsalz.

Versetzt man eine Lösung des Salzes mit Anilin, oder kocht man es mit Anilin und Wasser, so erhält man eine krystallinische, aus prismatischen Nadeln bestehende, in Alkohol mehr als in Wasser lösliche Verbindung, deren Analyse die folgenden Resultate ergeben hat.

	Ber. für $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)(\text{SCN})_4\text{NH}_4$	Ber. für $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Gefunden		
Cr	12.21	12.70	12.30	12.67	13.21
C	27.94	29.09	28.39	29.10	27.40
H	3.96	3.39	3.85	4.13	4.00
N	26.08	23.77	25.73	—	25.88
S	29.81	31.04	30.02	—	29.86

Die Verbindung kann möglicherweise als nicht völlig reines Anilinsalz betrachtet werden, und hierfür spricht auch der Umstand, daß Ba beim Behandeln des Ba-Salzes mit Anilin von Anilin teilweise substituiert zu werden scheint. Dann aber sollte sich wahrscheinlich, wenigstens zum Teil, die Anilinadditionsverbindung des Anilinsalzes gebildet haben, und auch die Analysen stimmen besser mit einem Additionsprodukt von 1 Mol. Rhodanid und 1 Mol. Anilin, als mit der zuerst angeführten Zusammensetzung überein.

Jodid des Ammonsalzes.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNNH}_4\text{J}$ .

Fällt man eine Lösung des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit einer Alkohollösung von Jod, oder auch mit einer Lösung von Jod in HJ, oder  $\text{NH}_4\text{J}$ , so erhält man eine schwer lösliche, gelbe bis braune, in kleinen Hexaedern krystallisierende, jodhaltige Verbindung, welche von anhaftendem Jod durch Waschen mit Benzol befreit wird, die aber nicht umkrystallisiert werden kann, weil sie dann unter Jodabspaltung wenigstens zum Teil zersetzt wird. Diese Unbeständigkeit macht auch die Analyse ziemlich schwierig, und die Jodbestimmungen

krystallinischen, sehr leicht löslichen Niederschlag, den ich nicht näher untersucht habe.

Mit Lösungen von Hg-, Ag- und Cu-Salzen oder auch von Salzen der organischen Basen giebt das  $\text{NH}_4$ -Salz die entsprechenden schwer löslichen, oder unlöslichen Salze. Mit  $\text{SnCl}_2$  giebt es einen krystallisierenden rotgelben, schwer löslichen Niederschlag, mit  $\text{PtCl}_4$  einen gelben amorphen, unlöslichen Niederschlag. Aus sehr konzentrierten Lösungen des Salzes fallen auch andere Metallsalze die entsprechenden Salze, so z. B. K-, Ba-, Ca-, Fe- und Bi-Salze.

#### Einwirkung von Anilin auf das Ammonsalz.

Versetzt man eine Lösung des Salzes mit Anilin, oder kocht man es mit Anilin und Wasser, so erhält man eine krystallinische, aus prismatischen Nadeln bestehende, in Alkohol mehr als in Wasser lösliche Verbindung, deren Analyse die folgenden Resultate ergeben hat.

	Ber. für $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)(\text{SCN})_4\text{NH}_4$	Ber. für $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Gefunden		
Cr	12.21	12.70	12.30	12.67	13.21
C	27.94	29.09	28.39	29.10	27.40
H	3.96	3.39	3.85	4.13	4.00
N	26.08	23.77	25.73	—	25.88
S	29.81	31.04	30.02	—	29.86

Die Verbindung kann möglicherweise als nicht völlig reines Anilinsalz betrachtet werden, und hierfür spricht auch der Umstand, daß Ba beim Behandeln des Ba-Salzes mit Anilin von Anilin teilweise substituiert zu werden scheint. Dann aber sollte sich wahrscheinlich, wenigstens zum Teil, die Anilinadditionsverbindung des Anilinsalzes gebildet haben, und auch die Analysen stimmen besser mit einem Additionsprodukt von 1 Mol. Rhodanid und 1 Mol. Anilin, als mit der zuerst angeführten Zusammensetzung überein.

Jodid des Ammonsalzes.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNNH}_4\text{J}$ .

Fällt man eine Lösung des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit einer Alkohollösung von Jod, oder auch mit einer Lösung von Jod in HJ, oder  $\text{NH}_4\text{J}$ , so erhält man eine schwer lösliche, gelbe bis braune, in kleinen Hexaedern krystallisierende, jodhaltige Verbindung, welche von anhaftendem Jod durch Waschen mit Benzol befreit wird, die aber nicht umkrystallisiert werden kann, weil sie dann unter Jodabspaltung wenigstens zum Teil zersetzt wird. Diese Unbeständigkeit macht auch die Analyse ziemlich schwierig, und die Jodbestimmungen

haben etwas wechselnde Resultate ergeben; es geht jedoch aus denselben zur Genüge hervor, daß die Zusammensetzung die oben angeführte ist.

Analyse:

	Ber. für $\text{CrN}_7\text{H}_{10}\text{C}_4\text{S}_4\text{J}$	Gefunden	
Cr	11.31	11.80	—
C	10.36	11.14	—
H	2.15	2.60	—
N	21.15	23.75	22.63
S	27.62	—	—
J	27.39	—	—

Das Jod muß an die  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Gruppe gebunden sein, weil das Trirhodanid  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  keine entsprechende Verbindung giebt. Es muß auch erwähnt werden, daß Jod in  $\text{NH}_4\text{SCN}$ - und  $\text{KSCN}$ -Lösungen ebenso leicht löslich ist, wie in  $\text{KJ}$ , was vielleicht auf die Bildung einer Verbindung des Jods mit den Rhodaniden hindeutet.

Kaliumsalz.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{KSCN}$ .

Verwendet man bei der Darstellung der Rhodanide statt  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Kaliumbichromat, so erhält man nebst dem Ammonsalze auch K-Salz. Am besten stellt man dieses Salz dar, indem man in eine konz. Lösung von überschüssigem  $\text{KCl}$  eine warme konzentrierte Lösung des  $\text{NH}_4$ -Salzes hineinfiltiert und das ausgeschiedene Produkt umkrystallisiert. Das Salz kann in glänzenden Schuppen erhalten werden; gewöhnlich erhält man es aber in kleinen Hexaedern von etwas hellerer Farbe als das  $\text{NH}_4$ -Salz. In den Eigenschaften gleicht es dem Ammonsalze; von Alkalien wird es auch in der Kälte unter Ammoniakabspaltung zersetzt. Die Analyse von bei  $100^\circ$  getrocknetem Salz hat ergeben:

	Berechnet:		Gefunden:		
Cr	14.56	13.98	—	—	—
C	13.44	—	—	14.44	14.60
H	1.68	—	—	2.47	2.55
N	23.52	23.73	—	23.36	—
S	35.88	35.12	35.43	35.60	—
K	10.92	10.65	10.58	—	—

Der Jodid des Salzes. —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{KSCN} \cdot \text{J}$  — wird durch Fällen mit in  $\text{KJ}$  oder  $\text{KSCN}$  gelöstem Jod erhalten und gleicht völlig der entsprechenden Ammoniumverbindung.

haben etwas wechselnde Resultate ergeben; es geht jedoch aus denselben zur Genüge hervor, daß die Zusammensetzung die oben angeführte ist.

Analyse:

	Ber. für $\text{CrN}_7\text{H}_{10}\text{C}_4\text{S}_4\text{J}$	Gefunden	
Cr	11.31	11.80	—
C	10.36	11.14	—
H	2.15	2.60	—
N	21.15	23.75	22.63
S	27.62	—	—
J	27.39	—	—

Das Jod muß an die  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Gruppe gebunden sein, weil das Trirhodanid  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  keine entsprechende Verbindung giebt. Es muß auch erwähnt werden, daß Jod in  $\text{NH}_4\text{SCN}$ - und  $\text{KSCN}$ -Lösungen ebenso leicht löslich ist, wie in  $\text{KJ}$ , was vielleicht auf die Bildung einer Verbindung des Jods mit den Rhodaniden hindeutet.

Kaliumsalz.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{KSCN}$ .

Verwendet man bei der Darstellung der Rhodanide statt  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Kaliumbichromat, so erhält man nebst dem Ammonsalze auch K-Salz. Am besten stellt man dieses Salz dar, indem man in eine konz. Lösung von überschüssigem  $\text{KCl}$  eine warme konzentrierte Lösung des  $\text{NH}_4$ -Salzes hineinfiltiert und das ausgeschiedene Produkt umkrystallisiert. Das Salz kann in glänzenden Schuppen erhalten werden; gewöhnlich erhält man es aber in kleinen Hexaedern von etwas hellerer Farbe als das  $\text{NH}_4$ -Salz. In den Eigenschaften gleicht es dem Ammonsalze; von Alkalien wird es auch in der Kälte unter Ammoniakabspaltung zersetzt. Die Analyse von bei  $100^\circ$  getrocknetem Salz hat ergeben:

	Berechnet:		Gefunden:		
Cr	14.56	13.98	—	—	—
C	13.44	—	—	14.44	14.60
H	1.68	—	—	2.47	2.55
N	23.52	23.73	—	23.36	—
S	35.88	35.12	35.43	35.60	—
K	10.92	10.65	10.58	—	—

Der Jodid des Salzes. —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{KSCN} \cdot \text{J}$  — wird durch Fällen mit in  $\text{KJ}$  oder  $\text{KSCN}$  gelöstem Jod erhalten und gleicht völlig der entsprechenden Ammoniumverbindung.

Analyse:

	Ber.	Gef.
Cr	10.82	10.57
K	8.05	7.54
C	9.91	10.91
H	1.24	1.76
N	17.34	18.95
S	26.42	26.07

Das Baryumsalz —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3]_2(\text{SCN})_2\text{Ba}$  — wird durch Fällen einer warmen konz. Lösung des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit  $\text{BaCl}_2$  als grofse, rote, glänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Schuppen erhalten.

	Ber.:	Gefunden:
Ba.	17.72	16.88 16.95 17.11

Auf ähnliche Weise kann man auch das Calciumsalz darstellen.

Das Eisenoxydsalz —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3]_3(\text{SCN})_3\text{Fe}$  — wird durch Fällen mit  $\text{FeCl}_3$  als prachtvolle, goldglänzende Blättchen erhalten, die beim Trocknen schwarz werden. Wird von  $\text{NH}_3$  schon in der Kälte zersetzt.

	Ber.	Gef.
Fe	5.54	5.92

Das Quecksilbersalz —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3]_2(\text{SCN})_2\text{Hg}$  — wird als hellroter, amorpher, unlöslicher Niederschlag erhalten durch Fällung mit einer berechneten Menge von  $\text{HgCl}_2$

Analyse:

	Ber.	Gefunden.
Cr	12.52	12.10 12.13
Hg	23.90	23.36
C	11.47	11.42
H	1.44	2.13
N	20.08	19.41 19.28
S	30.59	31.59

Das Silbersalz ist dem Hg-Salze ähnlich; einige gute Analysen zu erhalten, ist mir ebenso wie MORLAND und REINECKE nicht gelungen, obwohl ich das  $\text{NH}_4$ -Salz mit einer berechneten Menge von  $\text{AgNO}_3$  gefällt habe. Das Salz scheint von  $\text{HCl}$  nicht zersetzt zu werden; am Licht wird es nur sehr langsam geschwärzt.

Das Anilinsalz —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  — ist ein sehr fein krystallinischer Niederschlag, der bei Zusatz von Anilin-chlorhydrat zum  $\text{NH}_4$ -Salze erhalten wird. In Wasser wenig, in Alkohol mehr löslich.

Analyse:

	Ber.	Gef.
Cr	10.82	10.57
K	8.05	7.54
C	9.91	10.91
H	1.24	1.76
N	17.34	18.95
S	26.42	26.07

Das Baryumsalz —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3]_2(\text{SCN})_2\text{Ba}$  — wird durch Fällen einer warmen konz. Lösung des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit  $\text{BaCl}_2$  als grofse, rote, glänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Schuppen erhalten.

	Ber.:	Gefunden:
Ba.	17.72	16.88 16.95 17.11

Auf ähnliche Weise kann man auch das Calciumsalz darstellen.

Das Eisenoxydsalz —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3]_3(\text{SCN})_3\text{Fe}$  — wird durch Fällen mit  $\text{FeCl}_3$  als prachtvolle, goldglänzende Blättchen erhalten, die beim Trocknen schwarz werden. Wird von  $\text{NH}_3$  schon in der Kälte zersetzt.

	Ber.	Gef.
Fe	5.54	5.92

Das Quecksilbersalz —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3]_2(\text{SCN})_2\text{Hg}$  — wird als hellroter, amorpher, unlöslicher Niederschlag erhalten durch Fällung mit einer berechneten Menge von  $\text{HgCl}_2$

Analyse:

	Ber.	Gefunden.
Cr	12.52	12.10 12.13
Hg	23.90	23.36
C	11.47	11.42
H	1.44	2.13
N	20.08	19.41 19.28
S	30.59	31.59

Das Silbersalz ist dem Hg-Salze ähnlich; einige gute Analysen zu erhalten, ist mir ebenso wie MORLAND und REINECKE nicht gelungen, obwohl ich das  $\text{NH}_4$ -Salz mit einer berechneten Menge von  $\text{AgNO}_3$  gefällt habe. Das Salz scheint von  $\text{HCl}$  nicht zersetzt zu werden; am Licht wird es nur sehr langsam geschwärzt.

Das Anilinsalz —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  — ist ein sehr fein krystallinischer Niederschlag, der bei Zusatz von Anilin-chlorhydrat zum  $\text{NH}_4$ -Salze erhalten wird. In Wasser wenig, in Alkohol mehr löslich.

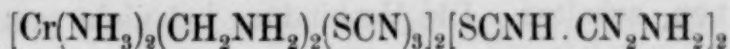
	Ber.	Gef.
Cr	12.70	12.97
C	29.09	28.79
H	3.39	3.54

Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodananilin.

Versetzt man das fein gepulverte Anilinsalz mit nicht zu viel Anilin, so erhält man eine Lösung, die beim Zusatz von Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche aus Alkohol, oder auch aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden kann und die Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNH}.\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  hat. Die Analyse hat ergeben:

	Ber.	Gef.	
Cr	8.76	9.11	9.20
C	44.12	44.32	43.73
H	4.68	4.80	5.01

Behandelt man das Anilinsalz mit Piperidin, so erhält man keine entsprechende Piperidinverbindung; Anilin wird aber substituiert, und man erhält Piperidinsalz, dessen Analyse unten unter I angeführt ist. Eine der Dianilidoverbindung entsprechende Verbindung habe ich dagegen durch Einwirkung von Äthylendiamin auf  $\text{NH}_4$ -Salze erhalten; die Formel ist wahrscheinlich



	Ber.	Gef.
Cr	12.80	13.89
C	20.50	21.58
H	4.64	4.40

Das Piperidinsalz —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3.\text{SCNH}.\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$  — wird mit Piperidinchlorhydrat erhalten, gleicht dem  $\text{NH}_4$ -Salze, ist aber schwerer löslich sowohl in Wasser, als in Alkohol. Es giebt weder mit Anilin noch mit Piperidin Additionsverbindungen; die Analyse II ist von einem mit Anilin, Analyse III von einem mit Piperidin behandelten Material ausgeführt.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Cr	12.97	13.34	13.37	13.36
C	26.71	27.14	26.85	27.59
H	4.45	4.50	4.56	4.57

Die freie Säure und die Quecksilbersulfidverbindung  
des Chromodiamintrirhodanides.

REINECKE giebt an, daß er die diesen Salzen entsprechende freie Säure durch Behandlung des Hg-Salzes mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten habe,

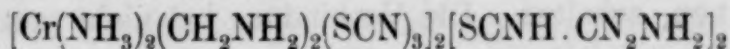
	Ber.	Gef.
Cr	12.70	12.97
C	29.09	28.79
H	3.39	3.54

Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodananilin.

Versetzt man das fein gepulverte Anilinsalz mit nicht zu viel Anilin, so erhält man eine Lösung, die beim Zusatz von Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche aus Alkohol, oder auch aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden kann und die Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNH}.\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  hat. Die Analyse hat ergeben:

	Ber.	Gef.	
Cr	8.76	9.11	9.20
C	44.12	44.32	43.73
H	4.68	4.80	5.01

Behandelt man das Anilinsalz mit Piperidin, so erhält man keine entsprechende Piperidinverbindung; Anilin wird aber substituiert, und man erhält Piperidinsalz, dessen Analyse unten unter I angeführt ist. Eine der Dianilidoverbindung entsprechende Verbindung habe ich dagegen durch Einwirkung von Äthylendiamin auf  $\text{NH}_4$ -Salze erhalten; die Formel ist wahrscheinlich



	Ber.	Gef.
Cr	12.80	13.89
C	20.50	21.58
H	4.64	4.40

Das Piperidinsalz —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3.\text{SCNH}.\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$  — wird mit Piperidinchlorhydrat erhalten, gleicht dem  $\text{NH}_4$ -Salze, ist aber schwerer löslich sowohl in Wasser, als in Alkohol. Es giebt weder mit Anilin noch mit Piperidin Additionsverbindungen; die Analyse II ist von einem mit Anilin, Analyse III von einem mit Piperidin behandelten Material ausgeführt.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Cr	12.97	13.34	13.37	13.36
C	26.71	27.14	26.85	27.59
H	4.45	4.50	4.56	4.57

Die freie Säure und die Quecksilbersulfidverbindung des Chromodiamintrirhodanides.

REINECKE giebt an, daß er die diesen Salzen entsprechende freie Säure durch Behandlung des Hg-Salzes mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten habe,

hat sie aber nicht analysieren können. Ich habe versucht, sie in derselben Weise herzustellen, habe aber dabei gefunden, daß die Reaktion keineswegs so einfach ist. Statt Schwefelquecksilber erhält man nämlich eine rötlich gelbe, amorphe, weder durch Kochen mit Säuren, noch mit Alkalien zersetzbare Verbindung, die selbst nicht nach mehrtägigem Behandeln mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser und  $\text{H}_2\text{S}$  ihre Zusammensetzung verändert. Die Analysen zeigen, daß das Molekulargewicht sehr hoch ist; am nächsten stimmen sie mit der Formel  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{HgS})_6$  überein:

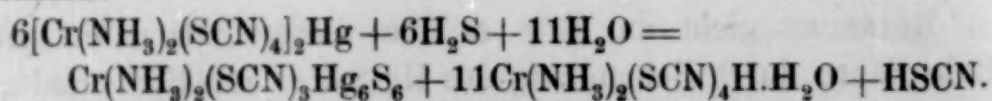
	Berechnet	Gefunden	
Cr	3.17	3.36	2.89
Hg	72.62	—	71.37
C	2.18	2.57	2.41
H	0.36	0.71	0.80
N	4.24	—	4.65
S	17.44	17.87	—

Außer dieser Quecksilberverbindung erhält man bei der Reaktion eine rote, stark saure Lösung, bei deren Verdampfen in der Kälte sich Rhodanwasserstoffsäure verflüchtigt und eine rote Verbindung sich ausscheidet. Diese kann man durch Umkrystallisieren aus Wasser als feine glänzende Blättchen, die schon bei  $80^\circ$  sich zu zersetzen beginnen, erhalten. Die Verbindung hat nicht saure Reaktion; weil sie aber mit KOH eine dem K-Salze völlig ähnliche Verbindung giebt, ist es wohl wahrscheinlich, daß sie Chromodiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure ist. Die Analyse zeigt aber, daß sie noch ein, oder vielleicht zwei Moleküle Wasser enthält, daß also die Konstitution  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist.

Dieselbe Verbindung kann auch durch Ausfällen des Baryums im Ba-Salz mit einer berechneten Menge von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Verdampfen des Filtrates erhalten werden. Die Analyse III ist mit solchem Material ausgeführt.

	Berechnet für $\text{CrN}_6\text{H}_9\text{C}_4\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden		
		I	II	III
Cr	15.53	15.72	16.14	16.06
C	14.22	13.68	13.45	13.82
H	2.67	3.21	3.19	3.72
N	24.89	26.49	—	25.94
S	37.95	—	36.18	—

Die Reaktionsformel bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Hg-Salze ist wahrscheinlich:



hat sie aber nicht analysieren können. Ich habe versucht, sie in derselben Weise herzustellen, habe aber dabei gefunden, daß die Reaktion keineswegs so einfach ist. Statt Schwefelquecksilber erhält man nämlich eine rötlich gelbe, amorphe, weder durch Kochen mit Säuren, noch mit Alkalien zersetzbare Verbindung, die selbst nicht nach mehrtägigem Behandeln mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser und  $\text{H}_2\text{S}$  ihre Zusammensetzung verändert. Die Analysen zeigen, daß das Molekulargewicht sehr hoch ist; am nächsten stimmen sie mit der Formel  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{HgS})_6$  überein:

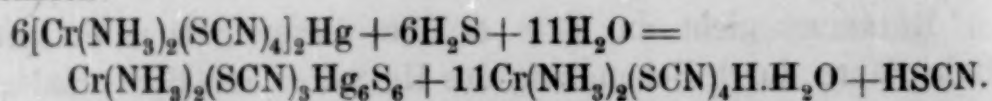
	Berechnet	Gefunden	
Cr	3.17	3.36	2.89
Hg	72.62	—	71.37
C	2.18	2.57	2.41
H	0.36	0.71	0.80
N	4.24	—	4.65
S	17.44	17.87	—

Außer dieser Quecksilberverbindung erhält man bei der Reaktion eine rote, stark saure Lösung, bei deren Verdampfen in der Kälte sich Rhodanwasserstoffsäure verflüchtigt und eine rote Verbindung sich ausscheidet. Diese kann man durch Umkrystallisieren aus Wasser als feine glänzende Blättchen, die schon bei  $80^\circ$  sich zu zersetzen beginnen, erhalten. Die Verbindung hat nicht saure Reaktion; weil sie aber mit KOH eine dem K-Salze völlig ähnliche Verbindung giebt, ist es wohl wahrscheinlich, daß sie Chromodiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure ist. Die Analyse zeigt aber, daß sie noch ein, oder vielleicht zwei Moleküle Wasser enthält, daß also die Konstitution  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist.

Dieselbe Verbindung kann auch durch Ausfällen des Baryums im Ba-Salz mit einer berechneten Menge von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Verdampfen des Filtrates erhalten werden. Die Analyse III ist mit solchem Material ausgeführt.

	Berechnet für $\text{CrN}_6\text{H}_9\text{C}_4\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden		
		I	II	III
Cr	15.53	15.72	16.14	16.06
C	14.22	13.68	13.45	13.82
H	2.67	3.21	3.19	3.72
N	24.89	26.49	—	25.94
S	37.95	—	36.18	—

Die Reaktionsformel bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Hg-Salze ist wahrscheinlich:



## II. Die Trirhodanide und ihre Derivate.

### Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Doppelrhodanide.

#### Chromodiamindiaquorhodanid.

Die oben erwähnten Verbindungen sind, wie gesagt, als Doppelverbindungen zwischen Chromodiaminrhodanid und Rhodaniden aufzufassen. Es ist mir indessen gelungen, aus dem  $\text{NH}_4$ -Salze  $\text{NH}_4\text{SCN}$  zu entfernen, und zwar auf folgende Weise:

Ziemlich reines  $\text{NH}_4$ -Salz wurde mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht von 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung zum Kochen erwärmt; zu der Lösung kann man noch eine geringe Menge  $\text{HCl}$  setzen. Unter starker  $\text{HCN}$ -Entwicklung vollzieht sich hierbei eine Oxydation. Man darf die Lösung nicht zu lange, höchstens einige Minuten im Kochen erhalten, sonst erhält man beim Eindampfen nur eine etwas zähe, leicht lösliche Masse. Beim Erkalten scheidet sich immer etwas unveränderte Substanz aus, welche man abfiltriert, und das Filtrat wird dem freiwilligen Verdampfen in der Kälte überlassen. Sollte sich hierbei zu viel unverändertes  $\text{NH}_4$ -Salz ausscheiden, so kann man noch einmal mit ein wenig  $\text{H}_2\text{O}_2$  erwärmen. Man erhält dann ziemlich große purpurfarbige, sechsseitige Tafeln, die aus Wasser umkrystallisiert werden. Auch in Alkohol, nicht aber in Benzol, sind sie löslich.

Versucht man die Krystalle zu trocknen, so findet man, daß sie schon bei  $50^\circ$  bis  $60^\circ$  beginnen, an Gewicht langsam abzunehmen, und dieser Gewichtsverlust schreitet bei erhöhter Temperatur fort, ohne daß man jemals konstantes Gewicht erhält. Die Farbe der Verbindung wird nach und nach dunkler, und man kann sehen, daß sie zersetzt wird. Die Analysen von exsiccatorgetrocknetem Material haben ergeben:

	Berechnet für	Gefunden			
	$\text{CrN}_5\text{H}_{10}\text{S}_3\text{C}_3\text{O}_2$				
Cr	17.67	17.94	16.85	17.17	—
C	12.15	11.83	—	12.30	—
H	3.38	3.68	—	3.72	—
N	23.62	23.84	24.16	24.30	—
S	32.39	—	—	32.23	33.21
O	10.80	—	—	—	—

Das aus K-Salz hergestellte Material war kaliumfrei.

Die Analysen stimmen also auf eine Formel  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , d. h., statt  $\text{NH}_4\text{SCN}$  sind zwei Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  eingetreten. Wie

## II. Die Trirhodanide und ihre Derivate.

### Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Doppelrhodanide.

#### Chromodiamindiaquorhodanid.

Die oben erwähnten Verbindungen sind, wie gesagt, als Doppelverbindungen zwischen Chromodiaminrhodanid und Rhodaniden aufzufassen. Es ist mir indessen gelungen, aus dem  $\text{NH}_4$ -Salze  $\text{NH}_4\text{SCN}$  zu entfernen, und zwar auf folgende Weise:

Ziemlich reines  $\text{NH}_4$ -Salz wurde mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht von 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung zum Kochen erwärmt; zu der Lösung kann man noch eine geringe Menge  $\text{HCl}$  setzen. Unter starker  $\text{HCN}$ -Entwicklung vollzieht sich hierbei eine Oxydation. Man darf die Lösung nicht zu lange, höchstens einige Minuten im Kochen erhalten, sonst erhält man beim Eindampfen nur eine etwas zähe, leicht lösliche Masse. Beim Erkalten scheidet sich immer etwas unveränderte Substanz aus, welche man abfiltriert, und das Filtrat wird dem freiwilligen Verdampfen in der Kälte überlassen. Sollte sich hierbei zu viel unverändertes  $\text{NH}_4$ -Salz ausscheiden, so kann man noch einmal mit ein wenig  $\text{H}_2\text{O}_2$  erwärmen. Man erhält dann ziemlich große purpurfarbige, sechsseitige Tafeln, die aus Wasser umkrystallisiert werden. Auch in Alkohol, nicht aber in Benzol, sind sie löslich.

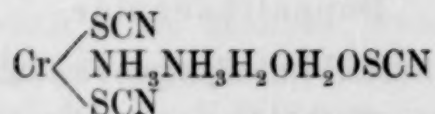
Versucht man die Krystalle zu trocknen, so findet man, daß sie schon bei  $50^\circ$  bis  $60^\circ$  beginnen, an Gewicht langsam abzunehmen, und dieser Gewichtsverlust schreitet bei erhöhter Temperatur fort, ohne daß man jemals konstantes Gewicht erhält. Die Farbe der Verbindung wird nach und nach dunkler, und man kann sehen, daß sie zersetzt wird. Die Analysen von exsiccatorgetrocknetem Material haben ergeben:

	Berechnet für	Gefunden			
	$\text{CrN}_5\text{H}_{10}\text{S}_3\text{C}_3\text{O}_2$				
Cr	17.67	17.94	16.85	17.17	—
C	12.15	11.83	—	12.30	—
H	3.38	3.68	—	3.72	—
N	23.62	23.84	24.16	24.30	—
S	32.39	—	—	32.23	33.21
O	10.80	—	—	—	—

Das aus K-Salz hergestellte Material war kaliumfrei.

Die Analysen stimmen also auf eine Formel  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , d. h., statt  $\text{NH}_4\text{SCN}$  sind zwei Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  eingetreten. Wie

ich schon früher erwähnt habe, muß man wohl annehmen, daß das Wasser in die Konstitution hineingeht, und daß die Formel der Verbindung ist



d. h., sie ist Chromodiamindiaquorhodanid.

Diese Verbindung ist demnach im Gegensatz zu den Doppelrhodaniden eine wirkliche ammoniakalische Verbindung. Man sollte also erwarten, daß beim Behandeln mit Säuren ein oder mehrere Gruppen von Rhodan sich gegen negative Radikale austauschen lassen. Dieses ist aber nicht der Fall, denn man kann die Verbindung aus ihrer Lösung unverändert mit konzentrierter HCl ausfällen, und auch gegen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist sie ziemlich beständig, und ich habe niemals ein mit  $\text{BaCl}_2$  fällbares Sulfat erhalten.

Gegen Alkalien ist die Verbindung weniger beständig als die Doppelrhodanide; schon bei Zusatz von einigen Tropfen konzentriertem Alkali wird die Lösung zersetzt, und es schlägt sich grünes  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  nieder. Mit  $\text{HgCl}_2$  giebt der Rhodanid eine dem  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Doppelsalze sehr ähnliche, aber etwas mehrlösliche Verbindung, in deren Konstitution aber Chlor eingeht. Auch mit  $\text{AgNO}_3$  erhält man einen rötlichen, mit Cu-Salzen langsam einen gelblichen Niederschlag. Mit konz. Lösungen von KCN und KONO giebt die Verbindung Niederschläge, die aber vom Überschuss des Fällungsmittels sehr leicht zersetzt werden. Mit alkoholischer Jodlösung erhält man keinen Niederschlag.

Erwärmt man ein wenig einer konz. Lösung des Trirhodanides mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  oder  $\text{KSCN}$ , so erhält man beim Erkalten die ursprünglichen Doppelsalze in ihren leicht erkennbaren Formen wieder. Die Analysen haben ergeben:

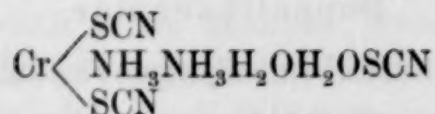
beim  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{NH}_4$ :

	Berechnet	Gefunden
Cr	15.57	14.50
C	14.27	15.17
H	2.97	3.03
N	29.13	—
S	38.05	38.73

beim  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{K}$ :

	Berechnet	Gefunden
K	10.91	10.17
S	35.88	35.15

ich schon früher erwähnt habe, muß man wohl annehmen, daß das Wasser in die Konstitution hineingeht, und daß die Formel der Verbindung ist



d. h., sie ist Chromodiamindiaquorhodanid.

Diese Verbindung ist demnach im Gegensatz zu den Doppelrhodaniden eine wirkliche ammoniakalische Verbindung. Man sollte also erwarten, daß beim Behandeln mit Säuren ein oder mehrere Gruppen von Rhodan sich gegen negative Radikale austauschen lassen. Dieses ist aber nicht der Fall, denn man kann die Verbindung aus ihrer Lösung unverändert mit konzentrierter HCl ausfällen, und auch gegen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist sie ziemlich beständig, und ich habe niemals ein mit  $\text{BaCl}_2$  fällbares Sulfat erhalten.

Gegen Alkalien ist die Verbindung weniger beständig als die Doppelrhodanide; schon bei Zusatz von einigen Tropfen konzentriertem Alkali wird die Lösung zersetzt, und es schlägt sich grünes  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  nieder. Mit  $\text{HgCl}_2$  giebt der Rhodanid eine dem  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Doppelsalze sehr ähnliche, aber etwas mehrlösliche Verbindung, in deren Konstitution aber Chlor eingeht. Auch mit  $\text{AgNO}_3$  erhält man einen rötlichen, mit Cu-Salzen langsam einen gelblichen Niederschlag. Mit konz. Lösungen von KCN und KONO giebt die Verbindung Niederschläge, die aber vom Überschuß des Fällungsmittels sehr leicht zersetzt werden. Mit alkoholischer Jodlösung erhält man keinen Niederschlag.

Erwärmt man ein wenig einer konz. Lösung des Trirhodanides mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  oder  $\text{KSCN}$ , so erhält man beim Erkalten die ursprünglichen Doppelsalze in ihren leicht erkennbaren Formen wieder. Die Analysen haben ergeben:

beim  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{NH}_4$ :

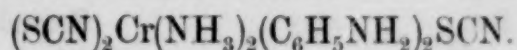
	Berechnet	Gefunden
Cr	15.57	14.50
C	14.27	15.17
H	2.97	3.03
N	29.13	—
S	38.05	38.73

beim  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{K}$ :

	Berechnet	Gefunden
K	10.91	10.17
S	35.88	35.15

# Einwirkung von Aminen auf Trirhodanide.

## Chromodiamindianilidorhodanid.

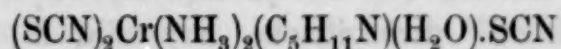


Setzt man zu etwa 1.8 g Anilin eine Lösung von 3 g Trirhodanid in Wasser, so beginnen nach einiger Zeit sich in den Anilintropfen kleine Krystalle abzuscheiden, und nach einigen Stunden ist die ganze Lösung zu einem Brei von feinen hellroten, prismatischen Krystallen erstarrt. Diese werden abfiltriert, ausgepresst und mit ein wenig Benzol gewaschen, um den Überschuss von Anilin zu entfernen. Sie werden von kochendem Wasser unter Abscheidung von Anilin zersetzt; aus Alkohol können sie dagegen umkrystallisiert werden, wenigstens wenn man ein wenig Anilin zusetzt. Von Salzsäure wird die Verbindung zersetzt, man erhält Anilinchlorhydrat. Die Analysen von exsiccatorgetrocknetem Material — die Verbindung kann nicht völlig unzersetzt bei 100° getrocknet werden — haben das folgende Resultat ergeben:

	Berechn. für $\text{CrN}_7\text{H}_{20}\text{C}_{15}\text{S}_3$	Berechn. für $\text{CrN}_7\text{H}_{20}\text{C}_{15}\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden Mittel	Gefunden					
Cr	11.74	11.28	11.71	11.57	12.36	—	11.67	11.25	
C	40.31	38.76	37.86	37.20	38.02	36.50	38.11	39.48	
H	4.48	4.74	4.79	4.49	4.80	5.02	4.93	4.72	
N	21.98	21.10	22.10	22.10	—	—	—	—	
S	21.50	20.67	22.51	22.83	22.64	23.35	22.45	21.30	
O	—	3.44	1.03	—	—	—	—	—	

Wie es scheint, sind die Analysen nicht völlig befriedigend; am leichtesten sind die Abweichungen jedoch damit zu erklären, daß der letzte Teil des Wassers vom Anilin nicht völlig substituiert ist, analog wie man sich dieses in den Verbindungen mit Pyridin und Methylanilin denken muß.

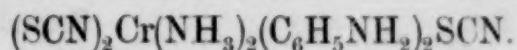
## Chromodiaminpiperidoaquorhodanid



Diese Verbindung kann etwa in derselben Weise wie die Anilido-Verbindung dargestellt werden, nur muß man mit Hinsicht auf die stark basischen Eigenschaften des Piperidins, um Zersetzung zu vermeiden, in der Kälte und etwas rasch arbeiten. Man kann auch eine Alkohollösung des Trirhodanides mit Piperidin versetzen und abkühlen; nach einiger Zeit hat sich die Verbindung krystallinisch abgesetzt. Sie wird mit ein wenig Benzol, auch mit einigen Tropfen von Wasser, in dem sie sich etwas leichter löst als die Anilido-

# Einwirkung von Aminen auf Trirhodanide.

## Chromodiamindianilidorhodanid.

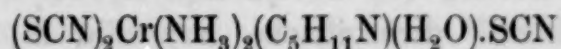


Setzt man zu etwa 1.8 g Anilin eine Lösung von 3 g Trirhodanid in Wasser, so beginnen nach einiger Zeit sich in den Anilintropfen kleine Krystalle abzuscheiden, und nach einigen Stunden ist die ganze Lösung zu einem Brei von feinen hellroten, prismatischen Krystallen erstarrt. Diese werden abfiltriert, ausgepresst und mit ein wenig Benzol gewaschen, um den Überschuss von Anilin zu entfernen. Sie werden von kochendem Wasser unter Abscheidung von Anilin zersetzt; aus Alkohol können sie dagegen umkrystallisiert werden, wenigstens wenn man ein wenig Anilin zusetzt. Von Salzsäure wird die Verbindung zersetzt, man erhält Anilinchlorhydrat. Die Analysen von exsiccatorgetrocknetem Material — die Verbindung kann nicht völlig unzersetzt bei 100° getrocknet werden — haben das folgende Resultat ergeben:

	Berechn. für $\text{CrN}_7\text{H}_{20}\text{C}_{15}\text{S}_3$	Berechn. für $\text{CrN}_7\text{H}_{20}\text{C}_{15}\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden Mittel	Gefunden					
Cr	11.74	11.28	11.71	11.57	12.36	—	11.67	11.25	
C	40.31	38.76	37.86	37.20	38.02	36.50	38.11	39.48	
H	4.48	4.74	4.79	4.49	4.80	5.02	4.93	4.72	
N	21.98	21.10	22.10	22.10	—	—	—	—	
S	21.50	20.67	22.51	22.83	22.64	23.35	22.45	21.30	
O	—	3.44	1.03	—	—	—	—	—	

Wie es scheint, sind die Analysen nicht völlig befriedigend; am leichtesten sind die Abweichungen jedoch damit zu erklären, daß der letzte Teil des Wassers vom Anilin nicht völlig substituiert ist, analog wie man sich dieses in den Verbindungen mit Pyridin und Methylanilin denken muß.

## Chromodiaminpiperidoaquorhodanid



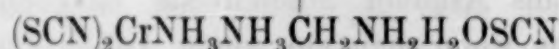
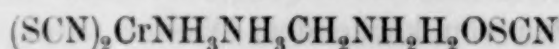
Diese Verbindung kann etwa in derselben Weise wie die Anilido-Verbindung dargestellt werden, nur muß man mit Hinsicht auf die stark basischen Eigenschaften des Piperidins, um Zersetzung zu vermeiden, in der Kälte und etwas rasch arbeiten. Man kann auch eine Alkohollösung des Trirhodanides mit Piperidin versetzen und abkühlen; nach einiger Zeit hat sich die Verbindung krystallinisch abgesetzt. Sie wird mit ein wenig Benzol, auch mit einigen Tropfen von Wasser, in dem sie sich etwas leichter löst als die Anilido-

verbindung, gewaschen. In Alkohol leicht lösliche, hellrote, sehr fein krystallinische Verbindung.

Analyse:

	Ber.	Gefunden.	
Cr	14.42	13.86	14.08
C	26.42	26.32	26.45
H	5.22	5.21	5.15
N	23.11	—	23.02
S	26.42	—	26.82
O	4.40	—	—

Chromodiaminsemiäthylendiaminaquorhodanid



Ist der Piperidoverbindung ähnlich und wird auf entsprechende Weise dargestellt.

Analyse:

	Ber.	Gef.
Cr	16.99	16.58
C	15.56	15.95
H	3.89	3.98
S	31.13	32.05

Die Versuche, entsprechende Verbindungen aus Methylanilin und Pyridin darzustellen, haben noch kein anderes Resultat ergeben, als dafs nur ein Teil des einen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküles von den Aminen substituiert wird.

Ich habe auch versucht,  $\text{N}_2\text{O}$  mit Methylsulfid zu substituieren; dieses ist mir aber nicht gelungen.

Obwohl die Untersuchungen noch nicht vollendet sind, mufs ich hier noch einige Verbindungen erwähnen.

Wie in der Einleitung erwähnt ist, habe ich durch freiwilliges Eindampfen einer Lösung von  $\text{CrCl}_2\cdot\text{NH}_3\cdot\text{NH}_4\text{SCN}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kleine purpurrote, prachtvoll dichroitische Krystalle in geringer Menge erhalten, die aus Alkohol oder Wasser, in dem sie aber äufserst löslich sind, umkrystallisiert werden können. Die Analyse des exsiccatorgetrockneten Produktes hat ergeben:

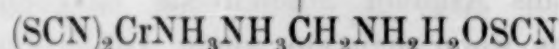
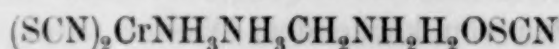
Cr	14.56
C	14.66
H	3.19
N	27.28
S	37.20
Cl	1.66

verbindung, gewaschen. In Alkohol leicht lösliche, hellrote, sehr fein krystallinische Verbindung.

Analyse:

	Ber.	Gefunden.	
Cr	14.42	13.86	14.08
C	26.42	26.32	26.45
H	5.22	5.21	5.15
N	23.11	—	23.02
S	26.42	—	26.82
O	4.40	—	—

Chromodiaminsemiäthylendiaminaquorhodanid



Ist der Piperidoverbindung ähnlich und wird auf entsprechende Weise dargestellt.

Analyse:

	Ber.	Gef.
Cr	16.99	16.58
C	15.56	15.95
H	3.89	3.98
S	31.13	32.05

Die Versuche, entsprechende Verbindungen aus Methylanilin und Pyridin darzustellen, haben noch kein anderes Resultat ergeben, als dafs nur ein Teil des einen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküles von den Aminen substituiert wird.

Ich habe auch versucht,  $\text{N}_2\text{O}$  mit Methylsulfid zu substituieren; dieses ist mir aber nicht gelungen.

Obwohl die Untersuchungen noch nicht vollendet sind, mufs ich hier noch einige Verbindungen erwähnen.

Wie in der Einleitung erwähnt ist, habe ich durch freiwilliges Eindampfen einer Lösung von  $\text{CrCl}_2\cdot\text{NH}_3\cdot\text{NH}_4\text{SCN}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kleine purpurrote, prachtvoll dichroitische Krystalle in geringer Menge erhalten, die aus Alkohol oder Wasser, in dem sie aber äufserst löslich sind, umkrystallisiert werden können. Die Analyse des exsiccatorgetrockneten Produktes hat ergeben:

Cr	14.56
C	14.66
H	3.19
N	27.28
S	37.20
Cl	1.66

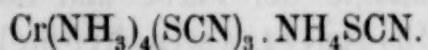
Mit  $\text{HgCl}_2$  erhält man einen grau violetten Niederschlag. Die Analyse von nicht reinem Material ergab:

Cr	11.44%
C	9.23
H	0.73
Hg	37.17

Ich habe auch versucht, eine von diesen Chromverbindungen entsprechende Kobaltverbindung zu erhalten. Zu diesem Zwecke führte ich in schmelzendes  $\text{NH}_4\text{SCN}$  Kobalthydrat ein und versetzte mit  $\text{NH}_3$ . Nach einigem Stehen erhält man eine aus mehreren Verbindungen bestehende Masse, aus der man durch Umkrystallisieren rote, einheitliche Krystalle erhalten kann. Sie sind jedoch der Cr-Verbindung nicht analog; durch Fällung der Lösung mit Salzsäure wird ein Teil des Rhodans gegen Cl ausgetauscht; auch ist der Co-Gehalt höher, als berechnet, aber die nähere Zusammensetzung kenne ich noch nicht.

Als diese Mitteilung in der obigen Form schon fertig vorlag, habe ich eine Abhandlung von ODIN T. CHRISTENSEN empfangen über „Rhodanchromammoniakforbindelser“<sup>1</sup> und will hier, obwohl ich Gelegenheit zum genaueren Studium derselben noch nicht gehabt habe, zu derselben kurz einige Bemerkungen beifügen.

Der Verfasser nimmt a priori an, daß MORLAND und REINECKE verschiedene Verbindungen analysiert haben, und er hat auch durch genaues Einhalten der von den zwei Verfassern gegebenen Vorschriften die beiden Verbindungen isolieren können, die MORLANDSche jedoch nicht in reinem Zustande. Seine Analysen von dieser Verbindung stimmen indessen nicht mit denjenigen von MORLAND, sondern deuten seiner Ansicht nach auf eine Formel



Diese von ihm ausgesprochene Ansicht giebt mir Veranlassung, die Resultate meiner ersten Versuche über die Einwirkung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf  $\text{NH}_4\text{SCN}$  etwas näher zu beschreiben.

Laugt man die gewonnene Reaktionsmasse mehrmals mit Wasser aus, bis sie sich größtenteils gelöst hat, so erhält man beim Erkalten eine Krystallmasse, die aus regulären Krystallen, Schuppen und prismatischen Nadeln besteht. Beim Umkrystallisieren verschwinden die Krystalle, und man erhält nur Prismen und Schuppen, die schwer

<sup>1</sup> *Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. Ser. 6, 7, 5 (1891).*

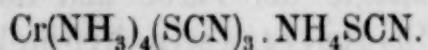
Mit  $\text{HgCl}_2$  erhält man einen grau violetten Niederschlag. Die Analyse von nicht reinem Material ergab:

Cr	11.44%
C	9.23
H	0.73
Hg	37.17

Ich habe auch versucht, eine von diesen Chromverbindungen entsprechende Kobaltverbindung zu erhalten. Zu diesem Zwecke führte ich in schmelzendes  $\text{NH}_4\text{SCN}$  Kobalthydrat ein und versetzte mit  $\text{NH}_3$ . Nach einigem Stehen erhält man eine aus mehreren Verbindungen bestehende Masse, aus der man durch Umkrystallisieren rote, einheitliche Krystalle erhalten kann. Sie sind jedoch der Cr-Verbindung nicht analog; durch Fällung der Lösung mit Salzsäure wird ein Teil des Rhodans gegen Cl ausgetauscht; auch ist der Co-Gehalt höher, als berechnet, aber die nähere Zusammensetzung kenne ich noch nicht.

Als diese Mitteilung in der obigen Form schon fertig vorlag, habe ich eine Abhandlung von ODIN T. CHRISTENSEN empfangen über „Rhodanchromammoniakforbindelser“<sup>1</sup> und will hier, obwohl ich Gelegenheit zum genaueren Studium derselben noch nicht gehabt habe, zu derselben kurz einige Bemerkungen beifügen.

Der Verfasser nimmt a priori an, daß MORLAND und REINECKE verschiedene Verbindungen analysiert haben, und er hat auch durch genaues Einhalten der von den zwei Verfassern gegebenen Vorschriften die beiden Verbindungen isolieren können, die MORLANDSche jedoch nicht in reinem Zustande. Seine Analysen von dieser Verbindung stimmen indessen nicht mit denjenigen von MORLAND, sondern deuten seiner Ansicht nach auf eine Formel



Diese von ihm ausgesprochene Ansicht giebt mir Veranlassung, die Resultate meiner ersten Versuche über die Einwirkung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf  $\text{NH}_4\text{SCN}$  etwas näher zu beschreiben.

Laugt man die gewonnene Reaktionsmasse mehrmals mit Wasser aus, bis sie sich größtenteils gelöst hat, so erhält man beim Erkalten eine Krystallmasse, die aus regulären Krystallen, Schuppen und prismatischen Nadeln besteht. Beim Umkrystallisieren verschwinden die Krystalle, und man erhält nur Prismen und Schuppen, die schwer

<sup>1</sup> *Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. Ser. 6, 7, 5 (1891).*

zu trennen sind. Analyse I ist von unter dem Mikroskop reinen Prismen, III von reinen Schuppen und II von einer Mischung der beiden ausgeführt.

	Ber. für	von mir gefunden		
	CHRISTENSENS Formel	I	II	III
Cr	14.15	14.80	15.77	14.42
C	12.96	16.36	16.10	16.18
H	4.32	3.91	3.12	3.29
N	34.02	31.89	31.95	32.51
S	34.56	34.16	33.70	34.94

Wie es scheint, weichen meine Resultate bedeutend von den durch CHRISTENSENS Formel geforderten ab. Ich weiß nicht, ob die von mir untersuchte Substanz Kalium enthielt, aber ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß eine nach dieser, oder nach der von CH. beschriebenen Methode dargestellte Substanz mehr oder weniger Kalium enthalten muß; daß ich keinen Verlust in der Analyse gefunden habe, beruht wohl darauf, daß Cr durch direktes Glühen bestimmt ist und also in diesem Falle zu hoch wird. — Die Existenz der von CH. angenommenen Verbindung will ich aber nicht bestreiten; die Existenz des Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodananilins macht sie ja sehr wahrscheinlich.

Aus dem REINECKESchen Salz hat CH. eine ganze Reihe von Salzen, zum Teil Metallsalze und Salze von ammoniakalischen Kobaltverbindungen, zum Teil Salze mit organischen stickstoffhaltigen Basen hergestellt. Von den meinigen unterscheiden sich seine Resultate darin, daß er in dem nur im Exsiccator getrockneten Ammonsalze noch ein Mol. Wasser gefunden hat; übrigens schreibt er die Formel  $\text{Cr}_2\text{NH}_3(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  analog, wie ich sie geschrieben habe. Was die Konstitution der Verbindung betrifft, hat er auf Grund der Analogie der Farbe und Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung mit Chlorotetraminchromchlorid eine Ansicht ausgesprochen, die fast dieselbe ist wie diejenige, welche ich in der Einleitung aufgestellt habe. Er nimmt nämlich an, daß dem Salz-molekül  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ein Mol.  $\text{NH}_3$  entspricht, und daneben, daß das andere  $\text{NH}_3$ -Molekül durch  $\text{H}_2\text{O}$  ersetzt ist, stellt also als wahrscheinlich die Formel  $\text{Cr}[2\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{SCN})(\text{OH}_2)](\text{SCN})_3$  auf. Seine Formel unterscheidet sich von der meinen darin, daß ich von dem Wassermoleküle absehe und annehme, daß  $\text{NH}_4\text{SCN}$  den beiden Wassermolekülen in Chromodiamindiaquorhodanid entspreche. Diese Ansicht halte ich auch jetzt für die wahrscheinlichste. Denn erstens weiß ich nicht, wie man nach der von CH. aufgestellten Hypothese die Kon-

zu trennen sind. Analyse I ist von unter dem Mikroskop reinen Prismen, III von reinen Schuppen und II von einer Mischung der beiden ausgeführt.

	Ber. für	von mir gefunden		
	CHRISTENSENS Formel	I	II	III
Cr	14.15	14.80	15.77	14.42
C	12.96	16.36	16.10	16.18
H	4.32	3.91	3.12	3.29
N	34.02	31.89	31.95	32.51
S	34.56	34.16	33.70	34.94

Wie es scheint, weichen meine Resultate bedeutend von den durch CHRISTENSENS Formel geforderten ab. Ich weiß nicht, ob die von mir untersuchte Substanz Kalium enthielt, aber ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß eine nach dieser, oder nach der von CH. beschriebenen Methode dargestellte Substanz mehr oder weniger Kalium enthalten muß; daß ich keinen Verlust in der Analyse gefunden habe, beruht wohl darauf, daß Cr durch direktes Glühen bestimmt ist und also in diesem Falle zu hoch wird. — Die Existenz der von CH. angenommenen Verbindung will ich aber nicht bestreiten; die Existenz des Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodananilins macht sie ja sehr wahrscheinlich.

Aus dem REINECKESchen Salz hat CH. eine ganze Reihe von Salzen, zum Teil Metallsalze und Salze von ammoniakalischen Kobaltverbindungen, zum Teil Salze mit organischen stickstoffhaltigen Basen hergestellt. Von den meinigen unterscheiden sich seine Resultate darin, daß er in dem nur im Exsiccator getrockneten Ammonsalze noch ein Mol. Wasser gefunden hat; übrigens schreibt er die Formel  $\text{Cr}_2\text{NH}_3(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  analog, wie ich sie geschrieben habe. Was die Konstitution der Verbindung betrifft, hat er auf Grund der Analogie der Farbe und Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung mit Chlorotetraminchromchlorid eine Ansicht ausgesprochen, die fast dieselbe ist wie diejenige, welche ich in der Einleitung aufgestellt habe. Er nimmt nämlich an, daß dem Salz-molekül  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ein Mol.  $\text{NH}_3$  entspricht, und daneben, daß das andere  $\text{NH}_3$ -Molekül durch  $\text{H}_2\text{O}$  ersetzt ist, stellt also als wahrscheinlich die Formel  $\text{Cr}[2\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{SCN})(\text{OH}_2)](\text{SCN})_3$  auf. Seine Formel unterscheidet sich von der meinen darin, daß ich von dem Wassermoleküle absehe und annehme, daß  $\text{NH}_4\text{SCN}$  den beiden Wassermolekülen in Chromodiamindiaquorhodanid entspreche. Diese Ansicht halte ich auch jetzt für die wahrscheinlichste. Denn erstens weiß ich nicht, wie man nach der von CH. aufgestellten Hypothese die Kon-

stitution der beiden von ihm hergestellten Salze mit Methylamin und Äthylamin erklären soll, von welchem das erste Wasser enthält, das zweite nicht, und weiter ist es wohl als im Widerstreit mit den jetzigen Ansichten anzusehen, daß ein so lose gebundenes Wassermolekül in die Konstitution eingeht. Auch ich habe gefunden, daß das Ammonsalz beim Trocknen bei  $100^{\circ}$  etwas Wasser verliert, aber da die Substanz etwas hygroskopisch ist, hielt ich dieses Wasser für nur unwesentlich. Meinesteils glaube ich indessen, daß es zwischen Konstitutions- und Krystall-Wasser keine scharfe Grenze giebt, und daß ebenso, wie man z. B. in den ammoniakalischen Nickel- und Kupferverbindungen dieselbe Bindungsweise des Ammoniaks annimmt, wie in den Cr- und Pt-Verbindungen, man auch in manchen Fällen in Bezug auf das Krystallwasser annehmen kann, daß es in derselben Weise gebunden ist, wie  $H_2O$  in den Aquoverbindungen. Andererseits ist es ja möglich, daß man für viele andere Doppelsalze eine gleiche Bindungsweise annehmen kann, wie es nach CHRISTENSENS und meinen Untersuchungen in diesen Doppelt-hodaniden der Fall ist, und daß man auf diesem Wege eine nähere Kenntniss der molekularen Verbindungen erlangen kann.

Indessen machen wohl das von CHRISTENSEN vorausgesagte Wassermolekül der freien Säure und die Existenz der „Additions“-verbindung des  $NH_4$ -Salzes mit Anilin es möglich, daß das Wassermolekül zur Konstitution des Salzes in etwas näherem Verhältnis steht.

*Upsala, Universitätslaboratorium Dez. 1891.*

stitution der beiden von ihm hergestellten Salze mit Methylamin und Äthylamin erklären soll, von welchem das erste Wasser enthält, das zweite nicht, und weiter ist es wohl als im Widerstreit mit den jetzigen Ansichten anzusehen, daß ein so lose gebundenes Wassermolekül in die Konstitution eingeht. Auch ich habe gefunden, daß das Ammonsalz beim Trocknen bei  $100^{\circ}$  etwas Wasser verliert, aber da die Substanz etwas hygroskopisch ist, hielt ich dieses Wasser für nur unwesentlich. Meinesteils glaube ich indessen, daß es zwischen Konstitutions- und Krystall-Wasser keine scharfe Grenze giebt, und daß ebenso, wie man z. B. in den ammoniakalischen Nickel- und Kupferverbindungen dieselbe Bindungsweise des Ammoniaks annimmt, wie in den Cr- und Pt-Verbindungen, man auch in manchen Fällen in Bezug auf das Krystallwasser annehmen kann, daß es in derselben Weise gebunden ist, wie  $H_2O$  in den Aquoverbindungen. Andererseits ist es ja möglich, daß man für viele andere Doppelsalze eine gleiche Bindungsweise annehmen kann, wie es nach CHRISTENSENS und meinen Untersuchungen in diesen Doppelt-hodaniden der Fall ist, und daß man auf diesem Wege eine nähere Kenntniss der molekularen Verbindungen erlangen kann.

Indessen machen wohl das von CHRISTENSEN vorausgesagte Wassermolekül der freien Säure und die Existenz der „Additions“-verbindung des  $NH_4$ -Salzes mit Anilin es möglich, daß das Wassermolekül zur Konstitution des Salzes in etwas näherem Verhältnis steht.

*Upsala, Universitätslaboratorium Dez. 1891.*

## Eine neue direkte Trennung von Chlor, Brom und Jod.

Von

P. JANNASCH und K. ASCHOFF.<sup>1</sup>

Mit einer Abbildung im Text.

Gelegentlich einer quantitativen Analyse der Kreuznacher Mutterlauge, welche der eine von uns im vergangenen Winter ausführte, trat an uns recht fühlbar die Notwendigkeit heran, eine möglichst einfache direkte Trennung des Jods von den beiden anderen Halogenen aufzusuchen, da eine indirekte Bestimmung desselben nach einer der bekannten Methoden bei dem nur sehr geringen Jodgehalt der erwähnten Laugen zu unsichere Resultate lieferte<sup>2</sup>.

Kurze Zeit vor dieser Untersuchung hatte GOOCH (*Ber. chem. Ges.* [23], Bd. 3, 436, 703, 704 und 777) eine neue indirekte Trennungsmethode des Jods von Brom und Chlor angegeben, die wir zunächst für unseren Zweck durch Anbringung geeigneter Modifikationen in eine direkte umzuwandeln uns bemühten. Das Verfahren von GOOCH ist im Prinzip das folgende: Durch Zusatz von Natriumnitrit zu der mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung der Salze der drei Halogene macht derselbe das Jod als solches frei und jagt es sodann durch Kochen in die Luft, worauf er die rückständigen Brom- und Chlorverbindungen mit Silbernitrat versetzt und das ausgefällte Gemisch vom Brom- und Chlorsilber wägt. Durch eine zweite Fällung einer besonderen abgewogenen Menge der ursprünglichen Substanz mit Silberlösung erhält man andererseits ein bestimmtes Gemenge von Jod-, Brom- und Chlor-Silber und kann jetzt aus der ermittelten Differenz das vorhanden gewesene Jod berechnen.

Hiernach war unsere zunächst liegende Aufgabe, das nach dem GOOCHschen Verfahren freigemachte Jod in geeigneter Weise aufzufangen, um es so für sich direkt bestimmen zu können. Zu diesem Zwecke ließen wir uns einen Glaskolben mit einem besonderen, nur aus Glasteilen bestehenden Destillier-Aufsatz<sup>3</sup> herstellen,

<sup>1</sup> Hierzu ist nach Schluß dieses Heftes noch eine „nachträgliche Mitteilung“ von P. JANNASCH und K. ASCHOFF eingelaufen, in Bezug auf welche auf Heft 3 dieser Zeitschrift verwiesen sei. G. K.

<sup>2</sup> Über die Anwendbarkeit der Palladiumnitrat-Methode für den vorliegenden Fall konnten wir noch keine Versuche anstellen (cf. am Schluß).

<sup>3</sup> Denselben liefert die Firma C. DESAGA in Heidelberg.

## Eine neue direkte Trennung von Chlor, Brom und Jod.

Von

P. JANNASCH und K. ASCHOFF.<sup>1</sup>

Mit einer Abbildung im Text.

Gelegentlich einer quantitativen Analyse der Kreuznacher Mutterlauge, welche der eine von uns im vergangenen Winter ausführte, trat an uns recht fühlbar die Notwendigkeit heran, eine möglichst einfache direkte Trennung des Jods von den beiden anderen Halogenen aufzusuchen, da eine indirekte Bestimmung desselben nach einer der bekannten Methoden bei dem nur sehr geringen Jodgehalt der erwähnten Laugen zu unsichere Resultate lieferte<sup>2</sup>.

Kurze Zeit vor dieser Untersuchung hatte GOOCH (*Ber. chem. Ges.* [23], Bd. 3, 436, 703, 704 und 777) eine neue indirekte Trennungsmethode des Jods von Brom und Chlor angegeben, die wir zunächst für unseren Zweck durch Anbringung geeigneter Modifikationen in eine direkte umzuwandeln uns bemühten. Das Verfahren von GOOCH ist im Prinzip das folgende: Durch Zusatz von Natriumnitrit zu der mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung der Salze der drei Halogene macht derselbe das Jod als solches frei und jagt es sodann durch Kochen in die Luft, worauf er die rückständigen Brom- und Chlorverbindungen mit Silbernitrat versetzt und das ausgefällte Gemisch vom Brom- und Chlorsilber wägt. Durch eine zweite Fällung einer besonderen abgewogenen Menge der ursprünglichen Substanz mit Silberlösung erhält man andererseits ein bestimmtes Gemenge von Jod-, Brom- und Chlor-Silber und kann jetzt aus der ermittelten Differenz das vorhanden gewesene Jod berechnen.

Hiernach war unsere zunächst liegende Aufgabe, das nach dem GOOCHschen Verfahren freigemachte Jod in geeigneter Weise aufzufangen, um es so für sich direkt bestimmen zu können. Zu diesem Zwecke ließen wir uns einen Glaskolben mit einem besonderen, nur aus Glasteilen bestehenden Destillier-Aufsatz<sup>3</sup> herstellen,

<sup>1</sup> Hierzu ist nach Schluß dieses Heftes noch eine „nachträgliche Mitteilung“ von P. JANNASCH und K. ASCHOFF eingelaufen, in Bezug auf welche auf Heft 3 dieser Zeitschrift verwiesen sei. G. K.

<sup>2</sup> Über die Anwendbarkeit der Palladiumnitrat-Methode für den vorliegenden Fall konnten wir noch keine Versuche anstellen (cf. am Schluß).

<sup>3</sup> Denselben liefert die Firma C. DESAGA in Heidelberg.

wie ihn die beigegebene Zeichnung deutlich veranschaulicht. Dieser Kolben war ziemlich starkwandig und hatte gegen zwei Liter Inhalt. Man beachte besonders, daß das rechtwinklig durch den Hohlglasstöpsel geführte Glasrohr a bis nahe auf den Boden des Gefäßes reicht, und daß ferner das Eintauchrohr b zuerst in stumpfwinkliger Richtung zu dem Innenrohr angesetzt ist, um dadurch jedem Überspritzen von seiten der lebhaft siedenden Flüssigkeit wirksam vorzubeugen.



In diesen Kolben wurde eine größere Menge der Mutterlauge gebracht (500—1500 ccm), mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert<sup>1</sup> und dann durch das Rohr a salpetrige Säure in den Kolben eingeleitet, bis der Luftraum desselben sich mit gelbroten Dämpfen zu füllen begann. Das zweite Rohr des Kolbens tauchte in einen Erlenmeyer ein, in welchem sich eine Lösung von 5 g chemisch reinem Natronhydrat in 100 ccm Wasser und 20 ccm 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung befand. Eine derartige Mischung wurde aus folgenden Gründen gewählt: Bringt man nämlich Jod in Natronlauge, so bildet sich bekanntlich neben Natriumjodid auch Natriumjodat, welches letztere eine nachherige Fällung des Jods durch Silberlösung beeinträchtigt. Ist aber gleichzeitig neben Natron Wasserstoffsuperoxyd zugegen, so wirkt dieses im Momente des Entstehens der Jodsäureverbindung unter Sauerstoff-Entwicklung und Wasserbildung reduzierend auf dieselbe ein, so daß also nur Natriumjodid entstehen kann. Nunmehr leiteten wir Wasserdämpfe, welche in einem Metallkesselchen entwickelt wurden, durch das Rohr a in den Kolben ein, um alles ausgeschiedene Jod im Dampfstrom in die gut abzukühlende Vorlage zu treiben. Nach einer Viertelstunde wurde die Dampfleitung unterbrochen, der Inhalt der Vorlage quantitativ in eine Porzellanschale gebracht und diese, wohlbedeckt, zuerst eine Weile auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen. Hierauf fügten wir Silberlösung hinzu und säuerten schließlich das Ganze mit Salpetersäure an.

Die schwach getrübe Flüssigkeit klärte sich auf dem Wasserbade unter Bildung gelber Flocken von Jodsilber, welche wir abfiltrierten

<sup>1</sup> Schwefelsäure war wegen des sehr bedeutenden Calciumchloridgehaltes der Mutterlauge nicht anwendbar.

wie ihn die beigegebene Zeichnung deutlich veranschaulicht. Dieser Kolben war ziemlich starkwandig und hatte gegen zwei Liter Inhalt. Man beachte besonders, daß das rechtwinklig durch den Hohlglasstöpsel geführte Glasrohr a bis nahe auf den Boden des Gefäßes reicht, und daß ferner das Eintauchrohr b zuerst in stumpfwinkliger Richtung zu dem Innenrohr angesetzt ist, um dadurch jedem Überspritzen von seiten der lebhaft siedenden Flüssigkeit wirksam vorzubeugen.



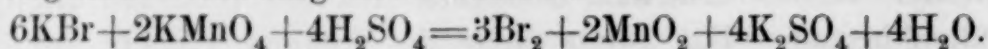
In diesen Kolben wurde eine größere Menge der Mutterlauge gebracht (500—1500 ccm), mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert<sup>1</sup> und dann durch das Rohr a salpetrige Säure in den Kolben eingeleitet, bis der Luftraum desselben sich mit gelbroten Dämpfen zu füllen begann. Das zweite Rohr des Kolbens tauchte in einen Erlenmeyer ein, in welchem sich eine Lösung von 5 g chemisch reinem Natronhydrat in 100 ccm Wasser und 20 ccm 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung befand. Eine derartige Mischung wurde aus folgenden Gründen gewählt: Bringt man nämlich Jod in Natronlauge, so bildet sich bekanntlich neben Natriumjodid auch Natriumjodat, welches letztere eine nachherige Fällung des Jods durch Silberlösung beeinträchtigt. Ist aber gleichzeitig neben Natron Wasserstoffsuperoxyd zugegen, so wirkt dieses im Momente des Entstehens der Jodsäureverbindung unter Sauerstoff-Entwicklung und Wasserbildung reduzierend auf dieselbe ein, so daß also nur Natriumjodid entstehen kann. Nunmehr leiteten wir Wasserdämpfe, welche in einem Metallkesselchen entwickelt wurden, durch das Rohr a in den Kolben ein, um alles ausgeschiedene Jod im Dampfstrom in die gut abzukühlende Vorlage zu treiben. Nach einer Viertelstunde wurde die Dampfleitung unterbrochen, der Inhalt der Vorlage quantitativ in eine Porzellanschale gebracht und diese, wohlbedeckt, zuerst eine Weile auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen. Hierauf fügten wir Silberlösung hinzu und säuerten schließlich das Ganze mit Salpetersäure an.

Die schwach getrübe Flüssigkeit klärte sich auf dem Wasserbade unter Bildung gelber Flocken von Jodsilber, welche wir abfiltrierten

<sup>1</sup> Schwefelsäure war wegen des sehr bedeutenden Calciumchloridgehaltes der Mutterlauge nicht anwendbar.

und wogen. Die in dieser Weise vorgenommene Bestimmung ergab einen Gehalt von 0.0009 % Jodmagnesium<sup>1</sup> in der Kreuznacher Mutterlauge. Da dieser Wert mit dem von älteren Analytikern unter Aufwand vieler Mühe festgestellten Jodgehalt der Kreuznacher Mutterlauge sehr gut übereinstimmte, so war dadurch zugleich ein maßgebender Beweis geliefert über die große Genauigkeit, womit man sogar recht geringe Jodmengen neben den anderen Halogenen nach unserem Destillationsverfahren ohne besondere Schwierigkeiten auf dem Wege direkter Wägung zu bestimmen im stande ist.

Im Hinblick auf das obige günstige Ergebnis unternahmen wir nun eine Reihe von Versuchen in der Absicht, für die Isolierung und quantitative Wägung des Broms eine ähnliche, gleich gute Grundlage zu gewinnen. Wir dachten hierbei in erster Reihe an die bekannte Reaktion der Bromide mit Kaliumpermanganat, welche in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck findet:



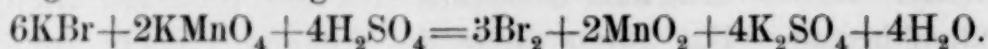
Wie leicht zu sehen ist, wird unter denselben Verhältnissen aus Chloriden auch das Chlor frei, und es galt daher, diejenigen Bedingungen ausfindig zu machen, welche gerade diese letztere Form der Umsetzung verhindern. Es gelang uns sehr bald, in der Essigsäure die hierzu geeignete Verbindung zu erkennen, denn eine mit Essigsäure und etwas Natriumacetat versetzte Kochsalzlösung entwickelte mit Kaliumpermanganat nicht die Spur Chlor, während bei einer essigsäuren Natriumbromidlösung eine energische Einwirkung stattfand. Essigsäure war auch die einzige Säure, welche allen an sie gestellten Anforderungen genügen konnte, da sie weder reduzierende Eigenschaften, wie die Ameisensäure z. B., besitzt, noch in stark verdünnter Lösung mit Brom Substitutionsprodukte bildet, was bei ihren Homologen und den zweibasischen Säuren, Weinsäure etc., der Fall ist. Die ersten in der angedeuteten Richtung quantitativ angestellten Proben ergaben sehr befriedigende Resultate. Wir sahen, daß die Lösungen nicht zu verdünnt sein dürfen, da sonst die Einwirkung nur langsam und unvollständig vor sich geht; ebenso war ein längeres, anhaltendes Einleiten eines Dampfstromes erforderlich, um sämtliches freie Brom aus der Flüssigkeit auszutreiben.

Zahlreiche Versuche führten uns schließlic zu dem folgenden Verfahren, die drei Halogene Chlor, Brom und Jod voneinander zu trennen und quantitativ zu wägen.

<sup>1</sup> Auf 100 Teile berechnet. Brom und Chlor bestimmten wir damals nach den üblichen indirekten Methoden.

und wogen. Die in dieser Weise vorgenommene Bestimmung ergab einen Gehalt von 0.0009 % Jodmagnesium<sup>1</sup> in der Kreuznacher Mutterlauge. Da dieser Wert mit dem von älteren Analytikern unter Aufwand vieler Mühe festgestellten Jodgehalt der Kreuznacher Mutterlauge sehr gut übereinstimmte, so war dadurch zugleich ein maßgebender Beweis geliefert über die große Genauigkeit, womit man sogar recht geringe Jodmengen neben den anderen Halogenen nach unserem Destillationsverfahren ohne besondere Schwierigkeiten auf dem Wege direkter Wägung zu bestimmen im stande ist.

Im Hinblick auf das obige günstige Ergebnis unternahmen wir nun eine Reihe von Versuchen in der Absicht, für die Isolierung und quantitative Wägung des Broms eine ähnliche, gleich gute Grundlage zu gewinnen. Wir dachten hierbei in erster Reihe an die bekannte Reaktion der Bromide mit Kaliumpermanganat, welche in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck findet:



Wie leicht zu sehen ist, wird unter denselben Verhältnissen aus Chloriden auch das Chlor frei, und es galt daher, diejenigen Bedingungen ausfindig zu machen, welche gerade diese letztere Form der Umsetzung verhindern. Es gelang uns sehr bald, in der Essigsäure die hierzu geeignete Verbindung zu erkennen, denn eine mit Essigsäure und etwas Natriumacetat versetzte Kochsalzlösung entwickelte mit Kaliumpermanganat nicht die Spur Chlor, während bei einer essigsäuren Natriumbromidlösung eine energische Einwirkung stattfand. Essigsäure war auch die einzige Säure, welche allen an sie gestellten Anforderungen genügen konnte, da sie weder reduzierende Eigenschaften, wie die Ameisensäure z. B., besitzt, noch in stark verdünnter Lösung mit Brom Substitutionsprodukte bildet, was bei ihren Homologen und den zweibasischen Säuren, Weinsäure etc., der Fall ist. Die ersten in der angedeuteten Richtung quantitativ angestellten Proben ergaben sehr befriedigende Resultate. Wir sahen, daß die Lösungen nicht zu verdünnt sein dürfen, da sonst die Einwirkung nur langsam und unvollständig vor sich geht; ebenso war ein längeres, anhaltendes Einleiten eines Dampfstromes erforderlich, um sämtliches freie Brom aus der Flüssigkeit auszutreiben.

Zahlreiche Versuche führten uns schließlic zu dem folgenden Verfahren, die drei Halogene Chlor, Brom und Jod voneinander zu trennen und quantitativ zu wägen.

<sup>1</sup> Auf 100 Teile berechnet. Brom und Chlor bestimmten wir damals nach den üblichen indirekten Methoden.

Die Lösung, welche abgewogene Mengen von Kochsalz, Kaliumbromid und Kaliumjodid (ca. 0.3 g von jedem Salz) enthielt, wurde zunächst in den früher beschriebenen Destillierkolben gebracht,<sup>1</sup> mit Wasser auf ein Volum von ungefähr 750 ccm verdünnt und durch Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert, welche Verdünnung nach GOOCH erforderlich ist, um eine gleichzeitige Verflüchtigung von etwas Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu vermeiden.

Darauf schütteten wir zu der kalten Flüssigkeit eine Lösung von 1 g Natriumnitrit<sup>2</sup> in 10 ccm Wasser, worauf man den Kolben sofort schliessen muß. Der Inhalt desselben färbt sich durch ausgeschiedenes Jod auf der Stelle rotbraun. Nunmehr wird das Ableitungsrohr des Kolbens in einen möglichst tiefen Glaszylinder von ca. 500 ccm Inhalt eingeführt, der eine Mischung von 50 ccm reiner Natronlauge und 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd enthält und mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes geschlossen ist; durch die zweite Durchbohrung des Korkes geht ein zweimal rechtwinklig gebogenes zweites Glasrohr, welches mit dem längeren Schenkel in einen Kolben eintaucht, worin sich ebenfalls die nötige Menge Wasserstoffsuperoxyd-Natronlauge befindet, um darin mechanisch mit übergerissene Jodspuren zurückzuhalten. Durch Einstellen in kaltes Wasser wird der Cylinder kalt gehalten.<sup>3</sup> Jetzt leiteten wir durch das Rohr a einen Wasserdampfstrom in den Kolben ein. Der Inhalt desselben erwärmt sich rasch, und es erfüllen violette Joddämpfe den leeren Raum, welche sich zum Teil in dem noch kalten Ableitungsrohr in Krystallen kondensieren und später in der Vorlage unter starker Sauerstoffentwicklung zur Absorption gelangen. Ist der Inhalt des Kolbens einmal ins Sieden geraten, so entfärbt er sich verhältnismässig schnell, so dafs nach Verlauf einer Viertelstunde totale Farblosigkeit eintritt als ein Zeichen der vollständigen Austreibung des Jods. Jetzt muß der Cylinder vorsichtig entfernt und dabei das Eintauch-Ende der Röhre gut abgespritzt werden, dann erst darf man den Dampfstrom unterbrechen, da sonst ein Zurücksteigen des Vorlageninhaltes in den Kolben sich ungemein leicht ereignen kann. Der Inhalt der beiden Vorlagen wird nun quantitativ in eine Porzellanschale gebracht

---

<sup>1</sup> Wir bedienen uns jetzt eines kleineren, etwa litergroßen Kolbens.

<sup>2</sup> Es darf nicht vergessen werden, alle Reagentien vor ihrem Gebrauch auf einen Chlorgehalt sorgfältigst zu prüfen.

<sup>3</sup> Man benutzt zweckmässig als Kühlgefäß ein großes, starkwandiges Becherglas, um den ganzen Vorgang ungehindert beobachten zu können.

Die Lösung, welche abgewogene Mengen von Kochsalz, Kaliumbromid und Kaliumjodid (ca. 0.3 g von jedem Salz) enthielt, wurde zunächst in den früher beschriebenen Destillierkolben gebracht,<sup>1</sup> mit Wasser auf ein Volum von ungefähr 750 ccm verdünnt und durch Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert, welche Verdünnung nach GOOCH erforderlich ist, um eine gleichzeitige Verflüchtigung von etwas Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu vermeiden.

Darauf schütteten wir zu der kalten Flüssigkeit eine Lösung von 1 g Natriumnitrit<sup>2</sup> in 10 ccm Wasser, worauf man den Kolben sofort schliessen muß. Der Inhalt desselben färbt sich durch ausgeschiedenes Jod auf der Stelle rotbraun. Nunmehr wird das Ableitungsrohr des Kolbens in einen möglichst tiefen Glaszylinder von ca. 500 ccm Inhalt eingeführt, der eine Mischung von 50 ccm reiner Natronlauge und 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd enthält und mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes geschlossen ist; durch die zweite Durchbohrung des Korkes geht ein zweimal rechtwinklig gebogenes zweites Glasrohr, welches mit dem längeren Schenkel in einen Kolben eintaucht, worin sich ebenfalls die nötige Menge Wasserstoffsuperoxyd-Natronlauge befindet, um darin mechanisch mit übergerissene Jodspuren zurückzuhalten. Durch Einstellen in kaltes Wasser wird der Cylinder kalt gehalten.<sup>3</sup> Jetzt leiteten wir durch das Rohr a einen Wasserdampfstrom in den Kolben ein. Der Inhalt desselben erwärmt sich rasch, und es erfüllen violette Joddämpfe den leeren Raum, welche sich zum Teil in dem noch kalten Ableitungsrohr in Krystallen kondensieren und später in der Vorlage unter starker Sauerstoffentwicklung zur Absorption gelangen. Ist der Inhalt des Kolbens einmal ins Sieden geraten, so entfärbt er sich verhältnismässig schnell, so dafs nach Verlauf einer Viertelstunde totale Farblosigkeit eintritt als ein Zeichen der vollständigen Austreibung des Jods. Jetzt muß der Cylinder vorsichtig entfernt und dabei das Eintauch-Ende der Röhre gut abgespritzt werden, dann erst darf man den Dampfstrom unterbrechen, da sonst ein Zurücksteigen des Vorlageninhaltes in den Kolben sich ungemein leicht ereignen kann. Der Inhalt der beiden Vorlagen wird nun quantitativ in eine Porzellanschale gebracht

---

<sup>1</sup> Wir bedienen uns jetzt eines kleineren, etwa litergroßen Kolbens.

<sup>2</sup> Es darf nicht vergessen werden, alle Reagentien vor ihrem Gebrauch auf einen Chlorgehalt sorgfältigst zu prüfen.

<sup>3</sup> Man benutzt zweckmässig als Kühlgefäß ein großes, starkwandiges Becherglas, um den ganzen Vorgang ungehindert beobachten zu können.

und dieselbe bedeckt auf dem Wasserbade erwärmt nach weiterem Zusatz von 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zur möglichst vollständigen Oxydation geringer Mengen von Natriumnitrit. Nach Verlauf einiger Stunden wird unter Umrühren zu der alkalischen Flüssigkeit Silberlösung hinzugefügt. Das zuerst vorwiegend niedergeschlagene braune Silberoxyd verschwindet beim Umrühren wieder unter Silberjodidbildung, und man fährt daher mit dem Zusatze von Silbernitrat so lange fort, bis die dunkle Farbe des Niederschlages nicht mehr in Gelb übergeht, was die vollständige Verwandlung des Natriumjodids in Silberjodid anzeigt. Die erhaltene Fällung säuert man mit Salpetersäure an und erwärmt sie einige Stunden auf dem Wasserbade, bis sich das Jodsilber gut abgesetzt hat, worauf man heiß abfiltriert, trocknet, verascht, schmilzt und wägt. Ein Erkaltenlassen der Flüssigkeit ist zu vermeiden, da sich unter Umständen eine Kleinigkeit Silbernitrit dem Niederschlage beimischt, welches sich durch nachträgliches Auswaschen nur schwer wieder entfernen läßt.

Jetzt schritten wir zur Trennung des in dem Kolbeninhalte befindlichen Broms und Chlors. Zu diesem Ende wurde zuerst die saure Lösung mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, um ein Verflüchtigen von Brom- und Chlorwasserstoffsäure bei dem nunmehr folgenden Eindampfen zu verhüten. Wenn die Flüssigkeit bis auf ca. 50 ccm konzentriert ist, wird sie wieder in den Kolben zurückgegeben und nach dem Erkalten mit 60 ccm verdünnter Essigsäure (1:3 Wasser), sowie mit einer konzentrierten Lösung von 1—1.5 g Kaliumpermanganat versetzt. Hierauf brachten wir die bereits beschriebenen Vorlagen mit dem Reaktionskolben in Verbindung und leiteten einen Dampfstrom durch die Gefäße. Es zeigt sich sehr bald eine mehr und mehr zunehmende Trübung der Flüssigkeit durch Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat, und gelbrote Bromdämpfe steigen in reichlicher Menge auf. Der Dampfstrom bei dem Hinüberreiben derselben darf nicht zu lebhaft genommen werden, um sicher eine vollständige Absorption des Broms durch die vorgelegte Natronlauge zu erzielen. Die Destillation dauert im ganzen  $\frac{3}{4}$  Stunden, worauf der Apparat auseinandergenommen wird, um den Inhalt der Vorlagen in eine Porzellanschale zu entleeren und darin eine Zeit lang zu erwärmen (cf. weiter oben). Schließlich nahmen wir die Fällung des Broms mit einer Mischung von Silberlösung und Salpetersäure (10prozentige Silberlösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salpetersäure), die sich hierzu vorzüglich bewährte, vor,

und dieselbe bedeckt auf dem Wasserbade erwärmt nach weiterem Zusatz von 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zur möglichst vollständigen Oxydation geringer Mengen von Natriumnitrit. Nach Verlauf einiger Stunden wird unter Umrühren zu der alkalischen Flüssigkeit Silberlösung hinzugefügt. Das zuerst vorwiegend niedergeschlagene braune Silberoxyd verschwindet beim Umrühren wieder unter Silberjodidbildung, und man fährt daher mit dem Zusatze von Silbernitrat so lange fort, bis die dunkle Farbe des Niederschlages nicht mehr in Gelb übergeht, was die vollständige Verwandlung des Natriumjodids in Silberjodid anzeigt. Die erhaltene Fällung säuert man mit Salpetersäure an und erwärmt sie einige Stunden auf dem Wasserbade, bis sich das Jodsilber gut abgesetzt hat, worauf man heifs abfiltriert, trocknet, verascht, schmilzt und wägt. Ein Erkaltenlassen der Flüssigkeit ist zu vermeiden, da sich unter Umständen eine Kleinigkeit Silbernitrit dem Niederschlage beimischt, welches sich durch nachträgliches Auswaschen nur schwer wieder entfernen läßt.

Jetzt schritten wir zur Trennung des in dem Kolbeninhalte befindlichen Broms und Chlors. Zu diesem Ende wurde zuerst die saure Lösung mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, um ein Verflüchtigen von Brom- und Chlorwasserstoffsäure bei dem nunmehr folgenden Eindampfen zu verhüten. Wenn die Flüssigkeit bis auf ca. 50 ccm konzentriert ist, wird sie wieder in den Kolben zurückgegeben und nach dem Erkalten mit 60 ccm verdünnter Essigsäure (1:3 Wasser), sowie mit einer konzentrierten Lösung von 1—1.5 g Kaliumpermanganat versetzt. Hierauf brachten wir die bereits beschriebenen Vorlagen mit dem Reaktionskolben in Verbindung und leiteten einen Dampfstrom durch die Gefäße. Es zeigt sich sehr bald eine mehr und mehr zunehmende Trübung der Flüssigkeit durch Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat, und gelbrote Bromdämpfe steigen in reichlicher Menge auf. Der Dampfstrom bei dem Hinüberreiben derselben darf nicht zu lebhaft genommen werden, um sicher eine vollständige Absorption des Broms durch die vorgelegte Natronlauge zu erzielen. Die Destillation dauert im ganzen  $\frac{3}{4}$  Stunden, worauf der Apparat auseinandergenommen wird, um den Inhalt der Vorlagen in eine Porzellanschale zu entleeren und darin eine Zeit lang zu erwärmen (cf. weiter oben). Schliesslich nahmen wir die Fällung des Broms mit einer Mischung von Silberlösung und Salpetersäure (10prozentige Silberlösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salpetersäure), die sich hierzu vorzüglich bewährte, vor,

stellten die Fällung 1 bis 2 Stunden auf ein Wasserbad, filtrierten das Bromsilber noch heiß ab (cf. weiter oben bei Jod) und wogen es.

Es erübrigte jetzt nur noch, das im Destillationsrückstande verbliebene Chlor zu ermitteln. Zu diesem Zwecke mußte zuerst durch Zusatz von Natronlauge und etwas Alkohol das bei der Reaktion nicht in Aktion getretene Kaliumpermanganat reduziert werden, was durch kurzes Erwärmen der Mischung rasch von statten geht, worauf wir die ausgeschiedene Manganverbindung auf einem geräumigen Filter abfiltrierten und mit nur lauwarmem Wasser auswuschen, da bei Anwendung von kochendem Wasser der feinkörnige Niederschlag etwas trübe durchläuft. Das klare Filtrat wird schließlich mit Salpetersäure angesäuert und das vorhandene Chlor mit Silberlösung gefällt.

### Analytische Resultate.

#### I. Analyse.

Angewandt:		Gefunden:	
KJ	= 0.2910 g = 31.03%;	AgJ	= 0.4116 g = 0.2907 g KJ = 30.99%,
KBr	= 0.3773 „ = 40.22 „	AgBr	= 0.5862 „ = 0.3715 „ KBr = 39.61 „
NaCl	= 0.2697 „ = 28.75 „	AgCl	= 0.6638 „ = 0.2706 „ NaCl = 28.85 „
	0.9380 = 100.00%		0.9328 = 99.45%

#### II. Analyse.

KJ	= 0.4587 g = 52.71%;	AgJ	= 0.6460 g = 0.4564 g KJ = 52.45%,
KBr	= 0.2055 „ = 23.61 „	AgBr	= 0.3176 „ = 0.2011 „ KBr = 23.11 „
NaCl	= 0.2060 „ = 23.68 „	AgCl	= 0.5093 „ = 0.2076 „ NaCl = 23.86 „
	0.8702 = 100.00%		0.8651 = 99.42%

Ein vergleichender Blick auf die erzielten Resultate liefert, was das Jod und Chlor betrifft, die vollgültigsten Beweise der Brauchbarkeit unserer Methode; dagegen deutet der Verlust von 0.5 bis 0.6% an Brom auf eine kleine Fehlerquelle hin. Wir vermuten letztere in der Verwendung der gewöhnlichen, käuflichen Essigsäure, auf deren Verunreinigungen an Capronsäure, Furfurol etc. das Brom offenbar einwirkt, und hoffen daher, durch Benutzung einer über Kaliumpermanganat destillierten Säure diese noch bestehende geringfügige Ungenauigkeit beseitigen zu können.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, die Ausfällung des Jods als Palladiumjodür in Verbindung zu unserem Bromisolierungsverfahren näher zu studieren. Auch gelang uns bereits eine quantitative Fällungs-Trennung von Jod und Chlor durch Thalliumsulfat bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkohol und bestimmter Mengen von Ammonsulfat, wobei Jod vollständig gefällt wird, während alles Chlor in der Lösung bleibt. Wir behalten uns genauere Mitteilungen hierüber vor.

*Heidelberg, Universitätslaboratorium.*

stellten die Fällung 1 bis 2 Stunden auf ein Wasserbad, filtrierten das Bromsilber noch heiß ab (cf. weiter oben bei Jod) und wogen es.

Es erübrigte jetzt nur noch, das im Destillationsrückstande verbliebene Chlor zu ermitteln. Zu diesem Zwecke mußte zuerst durch Zusatz von Natronlauge und etwas Alkohol das bei der Reaktion nicht in Aktion getretene Kaliumpermanganat reduziert werden, was durch kurzes Erwärmen der Mischung rasch von statten geht, worauf wir die ausgeschiedene Manganverbindung auf einem geräumigen Filter abfiltrierten und mit nur lauwarmem Wasser auswuschen, da bei Anwendung von kochendem Wasser der feinkörnige Niederschlag etwas trübe durchläuft. Das klare Filtrat wird schließlich mit Salpetersäure angesäuert und das vorhandene Chlor mit Silberlösung gefällt.

### Analytische Resultate.

#### I. Analyse.

Angewandt:		Gefunden:
KJ = 0.2910 g = 31.03%;	AgJ = 0.4116 g = 0.2907 g KJ = 30.99%,	
KBr = 0.3773 „ = 40.22 „	AgBr = 0.5862 „ = 0.3715 „ KBr = 39.61 „	
NaCl = 0.2697 „ = 28.75 „	AgCl = 0.6638 „ = 0.2706 „ NaCl = 28.85 „	
0.9380 = 100.00%	0.9328 = 99.45%	

#### II. Analyse.

KJ = 0.4587 g = 52.71%;	AgJ = 0.6460 g = 0.4564 g KJ = 52.45%,	
KBr = 0.2055 „ = 23.61 „	AgBr = 0.3176 „ = 0.2011 „ KBr = 23.11 „	
NaCl = 0.2060 „ = 23.68 „	AgCl = 0.5093 „ = 0.2076 „ NaCl = 23.86 „	
0.8702 = 100.00%	0.8651 = 99.42%	

Ein vergleichender Blick auf die erzielten Resultate liefert, was das Jod und Chlor betrifft, die vollgültigsten Beweise der Brauchbarkeit unserer Methode; dagegen deutet der Verlust von 0.5 bis 0.6% an Brom auf eine kleine Fehlerquelle hin. Wir vermuten letztere in der Verwendung der gewöhnlichen, käuflichen Essigsäure, auf deren Verunreinigungen an Capronsäure, Furfurol etc. das Brom offenbar einwirkt, und hoffen daher, durch Benutzung einer über Kaliumpermanganat destillierten Säure diese noch bestehende geringfügige Ungenauigkeit beseitigen zu können.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, die Ausfällung des Jods als Palladiumjodür in Verbindung zu unserem Bromisolierungsverfahren näher zu studieren. Auch gelang uns bereits eine quantitative Fällungs-Trennung von Jod und Chlor durch Thalliumsulfat bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkohol und bestimmter Mengen von Ammonsulfat, wobei Jod vollständig gefällt wird, während alles Chlor in der Lösung bleibt. Wir behalten uns genauere Mitteilungen hierüber vor.

*Heidelberg, Universitätslaboratorium.*

## Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.<sup>1</sup>

### I. Mitteilung.

#### Einleitung.

Neuere Untersuchungen über das Atomgewicht des Kupfers haben zu einem Wert für das Äquivalent dieses Metalles geführt, der sehr von dem aus früheren Bestimmungen abgeleiteten Werte abweicht. Während des Winters 1886/87 wurde eine Reihe von Versuchen im hiesigen Laboratorium angestellt über den Ersatz von Silber in Lösungen von Silbernitrat durch metallisches Kupfer;<sup>2</sup> und im folgenden Winter wurde diese Untersuchung ergänzt durch ähnliche Versuchsreihen, welche Material von verschiedenem Ursprung umfassten.<sup>3</sup> Das übereinstimmende Resultat aller dieser Versuche ergab ein beträchtlich höheres Atomgewicht als das, welches man früher annahm. Aber obwohl die neue Methode in jeder Weise zuverlässig zu sein schien, mußte man dennoch an dem älteren Werte festhalten, bis sicherere Beweise ihm gegenübergestellt werden konnten. Demgemäß wurde eine neue Bestimmungsmethode gewählt, und die zwei verschiedenen, aber in den Resultaten übereinstimmenden Versuchsreihen, welche auf diesem Wege erhalten waren, sprachen sicher für den höheren Wert. Damit war die Sachlage völlig verändert: zwei verschiedene, für sich stimmende Reihen waren vorhanden, und die Übereinstimmung mußte in einem Falle notwendigerweise dem Zufall zu verdanken sein. In einem solchen Falle kann man Gewissheit nur durch eine eingehende und einleuchtende Hebung der Widersprüche in dem vorliegenden Beweismaterial erreichen. Eine sorgfältige Prüfung der möglichen Fehlerquellen, die sich auf alle neueren Bestimmungen erstreckt, fehlte, um die Wahrscheinlichkeit eines konstanten Fehlers zu erweisen, welcher größer ist, als zwei oder drei Einheiten in der zweiten Dezimalstelle. Deshalb schien eine ausführliche Untersuchung der älteren Arbeiten geboten, und eine solche Revision bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

<sup>2</sup> *Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences*, 22. 342.

<sup>3</sup> *Ebenda* 23. 177. *Z. anal. Chem.* 28. 392.

## Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.<sup>1</sup>

### I. Mitteilung.

#### Einleitung.

Neuere Untersuchungen über das Atomgewicht des Kupfers haben zu einem Wert für das Äquivalent dieses Metalles geführt, der sehr von dem aus früheren Bestimmungen abgeleiteten Werte abweicht. Während des Winters 1886/87 wurde eine Reihe von Versuchen im hiesigen Laboratorium angestellt über den Ersatz von Silber in Lösungen von Silbernitrat durch metallisches Kupfer;<sup>2</sup> und im folgenden Winter wurde diese Untersuchung ergänzt durch ähnliche Versuchsreihen, welche Material von verschiedenem Ursprung umfassten.<sup>3</sup> Das übereinstimmende Resultat aller dieser Versuche ergab ein beträchtlich höheres Atomgewicht als das, welches man früher annahm. Aber obwohl die neue Methode in jeder Weise zuverlässig zu sein schien, mußte man dennoch an dem älteren Werte festhalten, bis sicherere Beweise ihm gegenübergestellt werden konnten. Demgemäß wurde eine neue Bestimmungsmethode gewählt, und die zwei verschiedenen, aber in den Resultaten übereinstimmenden Versuchsreihen, welche auf diesem Wege erhalten waren, sprachen sicher für den höheren Wert. Damit war die Sachlage völlig verändert: zwei verschiedene, für sich stimmende Reihen waren vorhanden, und die Übereinstimmung mußte in einem Falle notwendigerweise dem Zufall zu verdanken sein. In einem solchen Falle kann man Gewissheit nur durch eine eingehende und einleuchtende Hebung der Widersprüche in dem vorliegenden Beweismaterial erreichen. Eine sorgfältige Prüfung der möglichen Fehlerquellen, die sich auf alle neueren Bestimmungen erstreckt, fehlte, um die Wahrscheinlichkeit eines konstanten Fehlers zu erweisen, welcher größer ist, als zwei oder drei Einheiten in der zweiten Dezimalstelle. Deshalb schien eine ausführliche Untersuchung der älteren Arbeiten geboten, und eine solche Revision bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

<sup>2</sup> *Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences*, 22. 342.

<sup>3</sup> *Ebenda* 23. 177. *Z. anal. Chem.* 28. 392.

Zum Zwecke bequemer Übersicht ist eine kurze und vollständige Aufzählung der früheren Bestimmungen im folgenden aufgeführt. In Anbetracht der gegenwärtigen Unsicherheit über das Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff ist als Maß, nach welchem die Zahlen in der folgenden Tabelle berechnet sind,  $O=16$  gewählt; dieses Verhältnis ist in der ganzen vorliegenden Abhandlung beibehalten.

### Atomgewicht des Kupfers.

$$O = 16.000.$$

BERZELIUS, 1828, aus $CuO$ .....	$Cu = 63.29$
( <i>Pogg. Ann.</i> 8. 182.)	
ERDMANN und MARCHAND, 1844, aus $CuO$ .....	$Cu = 63.47$
( <i>Journ. pr. Chem.</i> 31. 391.)	
DUMAS, 1859, aus $CuO$ und $Cu_2S$ (?) .....	$Cu = 63.50$
( <i>Ann. Chim. Phys.</i> [3] 55. 129, 198.)	
MILLON und COMAILLE, 1863, aus $CuO$ .....	$Cu = 63.12$
( <i>Compt. rend.</i> 57. 147. <i>Ztschr. analyt. Chem.</i> 2. 474.)	
HAMPE, 1874, aus $CuO$ .....	$Cu = 63.34$
„ „ aus $CuSO_4$ .....	$Cu = 63.32$
( <i>Ztschr. analyt. Chem.</i> 13. 352; 16. 458.)	
BAUBIGNY, 1883, aus $CuSO_4$ .....	$Cu = 63.47$
( <i>Compt. rend.</i> 97. 854, 906.)	
SHAW, 1886, durch Elektrolyse .....	$Cu = 63.48$
„ „ „ „ korrigiert .....	$Cu = 63.51$
( <i>Phil. Mag.</i> [5] 23. 138.)	
RICHARDS, 1887, 1888, durch Ersetzung von Silber ...	$Cu = 63.60$
( <i>Proc. of the Am. Acad. of Arts and Sciences.</i> 22. 342; 23. 177.)	
RICHARDS, 1890, aus Kupferbromid (zwei Reihen) .....	$Cu = 63.61$
( <i>ibidem</i> 25. 195.)	

Der niedrige Wert, den HAMPE erhielt, wurde bisher allgemein angewandt wegen der Sorgfalt, welche er bei seinen Analysen beobachtete, und wegen der Übereinstimmung seiner Resultate. Deshalb soll die folgende Untersuchung so gut wie ganz beschränkt bleiben auf die zwei Verbindungen, welche die Grundlage von HAMPES Arbeiten bildeten.

Die folgenden Werte für die Atomgewichte verschiedener Elemente, welche in der vorliegenden Untersuchung vorkommen, werden in der ganzen Abhandlung den Berechnungen zu Grunde gelegt:

Sauerstoff = 16.000	Wasserstoff = 1,008
Baryum = 137.10	Silber = 107.930
Brom = 79.955	Natrium = 23.053
Kohlenstoff = 12.002	Schwefel = 32.060

Zum Zwecke bequemer Übersicht ist eine kurze und vollständige Aufzählung der früheren Bestimmungen im folgenden aufgeführt. In Anbetracht der gegenwärtigen Unsicherheit über das Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff ist als Maß, nach welchem die Zahlen in der folgenden Tabelle berechnet sind,  $O=16$  gewählt; dieses Verhältnis ist in der ganzen vorliegenden Abhandlung beibehalten.

### Atomgewicht des Kupfers.

$$O = 16.000.$$

BERZELIUS, 1828, aus $CuO$ .....	$Cu = 63.29$
( <i>Pogg. Ann.</i> 8. 182.)	
ERDMANN und MARCHAND, 1844, aus $CuO$ .....	$Cu = 63.47$
( <i>Journ. pr. Chem.</i> 31. 391.)	
DUMAS, 1859, aus $CuO$ und $Cu_2S$ (?) .....	$Cu = 63.50$
( <i>Ann. Chim. Phys.</i> [3] 55. 129, 198.)	
MILLON und COMAILLE, 1863, aus $CuO$ .....	$Cu = 63.12$
( <i>Compt. rend.</i> 57. 147. <i>Ztschr. analyt. Chem.</i> 2. 474.)	
HAMPE, 1874, aus $CuO$ .....	$Cu = 63.34$
„ „ aus $CuSO_4$ .....	$Cu = 63.32$
( <i>Ztschr. analyt. Chem.</i> 13. 352; 16. 458.)	
BAUBIGNY, 1883, aus $CuSO_4$ .....	$Cu = 63.47$
( <i>Compt. rend.</i> 97. 854, 906.)	
SHAW, 1886, durch Elektrolyse .....	$Cu = 63.48$
„ „ „ „ korrigiert .....	$Cu = 63.51$
( <i>Phil. Mag.</i> [5] 23. 138.)	
RICHARDS, 1887, 1888, durch Ersetzung von Silber ...	$Cu = 63.60$
( <i>Proc. of the Am. Acad. of Arts and Sciences.</i> 22. 342; 23. 177.)	
RICHARDS, 1890, aus Kupferbromid (zwei Reihen) .....	$Cu = 63.61$
( <i>ibidem</i> 25. 195.)	

Der niedrige Wert, den HAMPE erhielt, wurde bisher allgemein angewandt wegen der Sorgfalt, welche er bei seinen Analysen beobachtete, und wegen der Übereinstimmung seiner Resultate. Deshalb soll die folgende Untersuchung so gut wie ganz beschränkt bleiben auf die zwei Verbindungen, welche die Grundlage von HAMPES Arbeiten bildeten.

Die folgenden Werte für die Atomgewichte verschiedener Elemente, welche in der vorliegenden Untersuchung vorkommen, werden in der ganzen Abhandlung den Berechnungen zu Grunde gelegt:

Sauerstoff = 16.000	Wasserstoff = 1.008
Baryum = 137.10	Silber = 107.930
Brom = 79.955	Natrium = 23.053
Kohlenstoff = 12.002	Schwefel = 32.060

### Wage und Gewichte.

Die Wage, welche bei den unten beschriebenen Arbeiten benutzt wurde, war mit besonderer Sorgfalt von HEINRICH TROEMNER in Philadelphia verfertigt und war lediglich für den Zweck der vorliegenden Untersuchung angeschafft. Der Wagebalken und die Schalen sind aus Aluminium hergestellt, und alles sonstige Metallwerk ist mit Gold beschlagen. Durch Hebung des Schwerpunktes kann man den Zeiger mit grosser Konstanz um etwa acht Teilstriche der Skala für  $\frac{1}{10}$  Milligramm ausschlagen lassen; aber da dieser Grad von Empfindlichkeit weit grösser ist, als das Mass der Genauigkeit, die man sogar bei Atomgewichtsbestimmungen erreichen kann, wurde die Wage für gewöhnlich so gerichtet, daß der Zeiger um zehn Teilstriche für ein Milligramm ausschlug. Eine mässige Steigerung in der Belastung änderte diesen Ausschlag nur unbedeutend. Die Wage war in einem kleinen, mit Vorhängen ausgeschlagenen Schrank eingeschlossen und wurde so viel wie möglich vor Temperaturänderungen geschützt. Die Luft im Gehäuse wurde vermittelst Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet, und grosse Schalen mit der ersteren Substanz waren in dem äusseren Schrank aufgestellt.

Die Normalgewichte sind schon früher<sup>1</sup> beschrieben worden. Sie waren sorgfältig mit Waschleder geputzt und von neuem vor dieser Untersuchung verglichen worden. Die geringen Korrekturen, welche im allgemeinen kaum von den früher gefundenen Werten abwichen, wurden bei jeder Wägung in Rechnung gebracht.

Eine doppelte Reitervorrichtung auf der Wage machte die Art des Wägens genau und einfach; und ich bediente mich, ausser in der ersten Versuchsreihe über Kupfersulfat, stets des folgenden Verfahrens. Ein für allemal wurde der zu wägende Tiegel sorgfältig mit einer bestimmten Anzahl gewöhnlich vergoldeter Gewichte tariert und die Schwingungen des Zeigers notiert. Nach dem Fortnehmen des Tiegels wurden Normalgewichte auf die linke Schale gesetzt, bis ebenderselbe Gleichgewichtszustand erreicht war. Nun wurde der Tiegel noch einmal für diese Gewichte aufgesetzt, und irgendwelche unbedeutende Änderung des Nullpunktes machte sich natürlich sofort bemerklich. In den seltenen Fällen, in welchen ein derartiger geringer Unterschied auftrat, wurden die Gewichte und der Tiegel abwechselnd durcheinander ersetzt, bis Gleichheit erreicht war.

<sup>1</sup> *Proc. Am. Acad. of Arts a. Sc.* 25. 196.

### Wage und Gewichte.

Die Wage, welche bei den unten beschriebenen Arbeiten benutzt wurde, war mit besonderer Sorgfalt von HEINRICH TROEMNER in Philadelphia verfertigt und war lediglich für den Zweck der vorliegenden Untersuchung angeschafft. Der Wagebalken und die Schalen sind aus Aluminium hergestellt, und alles sonstige Metallwerk ist mit Gold beschlagen. Durch Hebung des Schwerpunktes kann man den Zeiger mit grosser Konstanz um etwa acht Teilstriche der Skala für  $\frac{1}{10}$  Milligramm ausschlagen lassen; aber da dieser Grad von Empfindlichkeit weit grösser ist, als das Mass der Genauigkeit, die man sogar bei Atomgewichtsbestimmungen erreichen kann, wurde die Wage für gewöhnlich so gerichtet, daß der Zeiger um zehn Teilstriche für ein Milligramm ausschlug. Eine mässige Steigerung in der Belastung änderte diesen Ausschlag nur unbedeutend. Die Wage war in einem kleinen, mit Vorhängen ausgeschlagenen Schrank eingeschlossen und wurde so viel wie möglich vor Temperaturänderungen geschützt. Die Luft im Gehäuse wurde vermittelst Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet, und grosse Schalen mit der ersteren Substanz waren in dem äusseren Schrank aufgestellt.

Die Normalgewichte sind schon früher<sup>1</sup> beschrieben worden. Sie waren sorgfältig mit Waschleder geputzt und von neuem vor dieser Untersuchung verglichen worden. Die geringen Korrekturen, welche im allgemeinen kaum von den früher gefundenen Werten abwichen, wurden bei jeder Wägung in Rechnung gebracht.

Eine doppelte Reitervorrichtung auf der Wage machte die Art des Wägens genau und einfach; und ich bediente mich, ausser in der ersten Versuchsreihe über Kupfersulfat, stets des folgenden Verfahrens. Ein für allemal wurde der zu wägende Tiegel sorgfältig mit einer bestimmten Anzahl gewöhnlich vergoldeter Gewichte tariert und die Schwingungen des Zeigers notiert. Nach dem Fortnehmen des Tiegels wurden Normalgewichte auf die linke Schale gesetzt, bis ebenderselbe Gleichgewichtszustand erreicht war. Nun wurde der Tiegel noch einmal für diese Gewichte aufgesetzt, und irgendwelche unbedeutende Änderung des Nullpunktes machte sich natürlich sofort bemerklich. In den seltenen Fällen, in welchen ein derartiger geringer Unterschied auftrat, wurden die Gewichte und der Tiegel abwechselnd durcheinander ersetzt, bis Gleichheit erreicht war.

<sup>1</sup> *Proc. Am. Acad. of Arts a. Sc.* 25. 196.

Handelte es sich um hygroskopische Körper, so wurden die vorher festgestellten Gewichte zuerst auf jede Wagschale gesetzt, dann wurde der Tiegel schnell aus dem Exsiccator genommen und für die Normalgewichte aufgesetzt, und endlich wurden die letzteren wieder an seine Stelle gesetzt.

Es wurde darauf geachtet, daß alle Exsiccatoren in dem Schrank mit der Wage drei oder vier Stunden vor der Wägung verblieben, und die Gegenstände wurden oft an verschiedenen Tagen gewogen, um Gewissheit der Gewichtskonstanz festzustellen. In jedem Falle wurde Barometerstand und Temperatur abgelesen, und jede Berichtigung, veranlaßt durch Änderung des relativen Auftriebes, welche mehr als ein Fünfzigstel eines Milligrammes betrug, wurde für das Resultat in Rechnung gezogen. Bei großen Gefäßen wurde ein unveränderlicher geringer Gewichtsverlust, der bisweilen etwa ein zwanzigstel Milligramm erreichte, notiert, nachdem das Gefäß eine Zeitlang auf der Wagschale verblieben war. Der Verlust kann verursacht gewesen sein durch den Ersatz der vollkommen trockenen Luft im Exsiccator durch die weniger vollkommen getrocknete Atmosphäre des Wagekastens. Mögliche Fehler aus dieser Ursache wurden vermieden durch Einhaltung einheitlicher Bedingungen, die man den einzelnen Körpern, welche man gerade in Händen hatte, anpaßte.

Alle Wägungen wurden natürlich auf den leeren Raum reduziert unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte der Körper und der angewandten Gewichtstücke<sup>1</sup>. Durch die große Freundlichkeit des Herrn Professor MENDENHALL in Washington waren zwei Zehn-Gramm-Gewichtsstücke des Laboratoriums (eines von Messing und eines von Platin) so sorgfältig wie möglich mit den Normal-Gewichtsstücken des Washingtoner Bureaus für Gewichte und Masse verglichen worden. Fünf Vergleichen des Sartorius-Zehngrammgewichtes mit diesen ergab die folgenden Werte für das Gewicht desselben im leeren Raum:

1891						g
Februar	4.	durch Vergleich mit dem	Messinggewicht	10.00025		
März	4.	"	"	Platingewicht	10.00025	
März	14.	"	"	"	10.00026	
Juni	12.	"	"	"	10.00026	
Juni	12.	"	"	"	10.00024	
Mittel						10.00025

<sup>1</sup> *Proc. Amer. Acad. Arts a. Sc.* 25. 196. Spez. Gew. von Messing = 8.3.

Handelte es sich um hygroskopische Körper, so wurden die vorher festgestellten Gewichte zuerst auf jede Wagschale gesetzt, dann wurde der Tiegel schnell aus dem Exsiccator genommen und für die Normalgewichte aufgesetzt, und endlich wurden die letzteren wieder an seine Stelle gesetzt.

Es wurde darauf geachtet, daß alle Exsiccatoren in dem Schrank mit der Wage drei oder vier Stunden vor der Wägung verblieben, und die Gegenstände wurden oft an verschiedenen Tagen gewogen, um Gewißheit der Gewichtskonstanz festzustellen. In jedem Falle wurde Barometerstand und Temperatur abgelesen, und jede Berichtigung, veranlaßt durch Änderung des relativen Auftriebes, welche mehr als ein Fünfzigstel eines Milligrammes betrug, wurde für das Resultat in Rechnung gezogen. Bei großen Gefäßen wurde ein unveränderlicher geringer Gewichtsverlust, der bisweilen etwa ein zwanzigstel Milligramm erreichte, notiert, nachdem das Gefäß eine Zeitlang auf der Wagschale verblieben war. Der Verlust kann verursacht gewesen sein durch den Ersatz der vollkommen trockenen Luft im Exsiccator durch die weniger vollkommen getrocknete Atmosphäre des Wagekastens. Mögliche Fehler aus dieser Ursache wurden vermieden durch Einhaltung einheitlicher Bedingungen, die man den einzelnen Körpern, welche man gerade in Händen hatte, anpaßte.

Alle Wägungen wurden natürlich auf den leeren Raum reduziert unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte der Körper und der angewandten Gewichtstücke<sup>1</sup>. Durch die große Freundlichkeit des Herrn Professor MENDENHALL in Washington waren zwei Zehn-Gramm-Gewichtsstücke des Laboratoriums (eines von Messing und eines von Platin) so sorgfältig wie möglich mit den Normal-Gewichtsstücken des Washingtoner Bureaus für Gewichte und Masse verglichen worden. Fünf Vergleichen des Sartorius-Zehngramm-gewichtes mit diesen ergab die folgenden Werte für das Gewicht desselben im leeren Raum:

1891						g
Februar	4.	durch Vergleich mit dem	Messinggewicht	10.00025		
März	4.	"	"	Platingewicht	10.00025	
März	14.	"	"	"	10.00026	
Juni	12.	"	"	"	10.00026	
Juni	12.	"	"	"	10.00024	
Mittel						10.00025

<sup>1</sup> *Proc. Amer. Acad. Arts a. Sc.* 25. 196. Spez. Gew. von Messing = 8.3.

Die dritte und fünfte dieser Vergleichen war angestellt, während sich die Wage im Zustande der größten Empfindlichkeit befand, während die übrigen genau in der gewöhnlich gebrauchten Weise ausgeführt waren. Es soll nicht behauptet werden, daß alle die folgenden Wägungen nur so geringe wahrscheinliche Fehler haben, wie diese. Aber dennoch sind die Ergebnisse ein ausgezeichnetes Maß für die Leistungsfähigkeit der Wage, besonders da die Beobachtungen angestellt wurden bei äußerst wechselnder Temperatur und Druck. Der gefundene Unterschied, der sich in gleichem Verhältnis auf alle Wägungen erstreckt, ist für die folgenden Zahlen außer acht gelassen: aber jedes unten angegebene Gewicht kann überhaupt auf das Washingtoner Normalgewicht umgerechnet werden durch Multiplikation mit dem Faktor 1.000025.

### **I. Analyse von Kupfersulfat.**

Die einzigen veröffentlichten Analysen von Kupfersulfat, welche die Bestimmung des Atomgewichtes des Kupfers zum Zwecke hatten, sind die oben erwähnten. HAMPE hat sehr genau zwei außerordentlich übereinstimmende elektrolytische Bestimmungen des Kupfers beschrieben, welches in dem sogenannten wasserfreien Salz enthalten war. Die größte Sorgfalt war angewandt worden, um geringe Spuren metallischer Verunreinigungen aus dem Präparate zu entfernen, welches bei 250° C. getrocknet worden war; aber augenscheinlich war nicht darauf Rücksicht genommen, daß für den beabsichtigten Zweck die Zurückhaltung einer Spur von Wasser durch das Salz eine viel wichtigere mögliche Fehlerquelle war, als irgend eine andere. BAUBIGNY's Analysen sind weniger ausführlich beschrieben, so daß es weniger leicht ist, ihren Wert zu beurteilen. Für seine Versuche war eine andere Methode, die Umwandlung von Kupfersulfat ins Oxyd durch Hitze, gewählt worden. Das Ergebnis war sehr abweichend von dem, welches HAMPE erhielt, aber wohl genauer, weil es mit einer weniger bedeutenden Kombination von konstanten Fehlern behaftet war.

Die völlige Vereinbarung aller dieser Resultate, nicht nur mit einander, sondern auch mit den neueren Analysen, machte die vollständige Analyse und Synthese von Kupfersulfat nötig. Eine ziemlich detaillierte Beschreibung der verschiedenen Operationen wird unten gegeben. Manche der weniger wichtigen Umstände sind übergangen in Anbetracht der schon allzu großen Anhäufung von Material, und manche Beziehungen zwischen den Zahlen kann man noch heraus-

Die dritte und fünfte dieser Vergleichen war angestellt, während sich die Wage im Zustande der größten Empfindlichkeit befand, während die übrigen genau in der gewöhnlich gebrauchten Weise ausgeführt waren. Es soll nicht behauptet werden, daß alle die folgenden Wägungen nur so geringe wahrscheinliche Fehler haben, wie diese. Aber dennoch sind die Ergebnisse ein ausgezeichnetes Maß für die Leistungsfähigkeit der Wage, besonders da die Beobachtungen angestellt wurden bei äußerst wechselnder Temperatur und Druck. Der gefundene Unterschied, der sich in gleichem Verhältnis auf alle Wägungen erstreckt, ist für die folgenden Zahlen außer acht gelassen: aber jedes unten angegebene Gewicht kann überhaupt auf das Washingtoner Normalgewicht umgerechnet werden durch Multiplikation mit dem Faktor 1.000025.

### **I. Analyse von Kupfersulfat.**

Die einzigen veröffentlichten Analysen von Kupfersulfat, welche die Bestimmung des Atomgewichtes des Kupfers zum Zwecke hatten, sind die oben erwähnten. HAMPE hat sehr genau zwei außerordentlich übereinstimmende elektrolytische Bestimmungen des Kupfers beschrieben, welches in dem sogenannten wasserfreien Salz enthalten war. Die größte Sorgfalt war angewandt worden, um geringe Spuren metallischer Verunreinigungen aus dem Präparate zu entfernen, welches bei 250° C. getrocknet worden war; aber augenscheinlich war nicht darauf Rücksicht genommen, daß für den beabsichtigten Zweck die Zurückhaltung einer Spur von Wasser durch das Salz eine viel wichtigere mögliche Fehlerquelle war, als irgend eine andere. BAUBIGNY's Analysen sind weniger ausführlich beschrieben, so daß es weniger leicht ist, ihren Wert zu beurteilen. Für seine Versuche war eine andere Methode, die Umwandlung von Kupfersulfat ins Oxyd durch Hitze, gewählt worden. Das Ergebnis war sehr abweichend von dem, welches HAMPE erhielt, aber wohl genauer, weil es mit einer weniger bedeutenden Kombination von konstanten Fehlern behaftet war.

Die völlige Vereinbarung aller dieser Resultate, nicht nur mit einander, sondern auch mit den neueren Analysen, machte die vollständige Analyse und Synthese von Kupfersulfat nötig. Eine ziemlich detaillierte Beschreibung der verschiedenen Operationen wird unten gegeben. Manche der weniger wichtigen Umstände sind übergangen in Anbetracht der schon allzu großen Anhäufung von Material, und manche Beziehungen zwischen den Zahlen kann man noch heraus-

finden, wenn man sich dafür interessiert. Ich will hoffen, daß das Streben der heutigen überbürdeten Litteratur, jede unnötige Erweiterung zu ersparen, die Deutlichkeit dieser Beschreibung nicht beeinträchtigt haben möge. Die ersten drei Versuchsreihen über die Analyse von Kupfersulfat bestanden aus einem Studium über die Wirkung der fortschreitenden Reinigung, und die erste der drei verdient vielleicht kaum einen Platz in einer Abhandlung über Atomgewichte. Wenn es jedoch nicht anders bemerkt ist, so sind die Angaben vollständig mitgeteilt.

#### Über das für die Analysen benutzte Material.

Kupfersulfat: Die in den ersten Versuchsreihen benutzte Substanz war zum Teil aus ganz reinem Kupfer dargestellt, das von der früheren Untersuchung über Kupferbromid noch vorhanden war, teils stammte es aus anderen Quellen. Es war vollkommen neutral und recht rein. Für die zweite und dritte Reihe wurden 400 g des sogenannten „chemisch reinen“ Kupfersulfats des Handels in einer großen Menge Wasser gelöst und die Lösung zweimal nacheinander mit einer ganz geringen Menge von verdünnter Kalilauge behandelt; die Mischung wurde ab und an geschüttelt und jedesmal etwa eine Woche stehen gelassen, bevor die klare überstehende Flüssigkeit dekantiert ward. Ein viertel Gramm Bromammon wurde zu dieser Flüssigkeit hinzugefügt und die Lösung nach zweiwöchentlichem Stehen sorgfältig filtriert, in einer Porzellschale zu einem sehr geringen Volum eingedampft und wieder von dem ausgeschiedenen basischen Salz abfiltriert. Die fein verteilten Krystalle, welche man aus dieser Lösung durch Schütteln und Abkühlen mit Eis erhielt, wurden auf einem „reverse filter“<sup>1</sup> getrocknet, wieder in heißem Wasser gelöst und wiederholt in Platingefäßen umkrystallisiert. Die ersten drei Mutterlaugen wurden fortgegossen, aber alle späteren wurden vereinigt. Nach drei weiteren Umkrystallisationen wurde die in diesen Mutterlaugen enthaltene Substanz in kaltem Wasser gelöst und zur Krystallisation durch langsame Verdunstung in reiner Luft hingestellt. Das so gewonnene Präparat wurde in der zweiten Analysenreihe benutzt.

Die Krystalle, die durch acht aufeinander folgende Krystallisationen in Platingefäßen erhalten waren, wurden in kaltem Wasser gelöst, und das Salz langsam über Schwefelsäure im Vakuum um-

<sup>1</sup> *Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sc.* **12**. 124.

finden, wenn man sich dafür interessiert. Ich will hoffen, daß das Streben der heutigen überbürdeten Litteratur, jede unnötige Erweiterung zu ersparen, die Deutlichkeit dieser Beschreibung nicht beeinträchtigt haben möge. Die ersten drei Versuchsreihen über die Analyse von Kupfersulfat bestanden aus einem Studium über die Wirkung der fortschreitenden Reinigung, und die erste der drei verdient vielleicht kaum einen Platz in einer Abhandlung über Atomgewichte. Wenn es jedoch nicht anders bemerkt ist, so sind die Angaben vollständig mitgeteilt.

#### Über das für die Analysen benutzte Material.

Kupfersulfat: Die in den ersten Versuchsreihen benutzte Substanz war zum Teil aus ganz reinem Kupfer dargestellt, das von der früheren Untersuchung über Kupferbromid noch vorhanden war, teils stammte es aus anderen Quellen. Es war vollkommen neutral und recht rein. Für die zweite und dritte Reihe wurden 400 g des sogenannten „chemisch reinen“ Kupfersulfats des Handels in einer großen Menge Wasser gelöst und die Lösung zweimal nacheinander mit einer ganz geringen Menge von verdünnter Kalilauge behandelt; die Mischung wurde ab und an geschüttelt und jedesmal etwa eine Woche stehen gelassen, bevor die klare überstehende Flüssigkeit dekantiert ward. Ein viertel Gramm Bromammon wurde zu dieser Flüssigkeit hinzugefügt und die Lösung nach zweiwöchentlichem Stehen sorgfältig filtriert, in einer Porzellschale zu einem sehr geringen Volum eingedampft und wieder von dem ausgeschiedenen basischen Salz abfiltriert. Die fein verteilten Krystalle, welche man aus dieser Lösung durch Schütteln und Abkühlen mit Eis erhielt, wurden auf einem „reverse filter“<sup>1</sup> getrocknet, wieder in heißem Wasser gelöst und wiederholt in Platingefäßen umkrystallisiert. Die ersten drei Mutterlaugen wurden fortgegossen, aber alle späteren wurden vereinigt. Nach drei weiteren Umkrystallisationen wurde die in diesen Mutterlaugen enthaltene Substanz in kaltem Wasser gelöst und zur Krystallisation durch langsame Verdunstung in reiner Luft hingestellt. Das so gewonnene Präparat wurde in der zweiten Analysenreihe benutzt.

Die Krystalle, die durch acht aufeinander folgende Krystallisationen in Platingefäßen erhalten waren, wurden in kaltem Wasser gelöst, und das Salz langsam über Schwefelsäure im Vakuum um-

<sup>1</sup> *Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sc.* 12. 124.

krystallisiert. Die so gewonnene Substanz wurde in Wasser gelöst, das in einer Platinretorte destilliert worden war; nach sechstägigem Stehen wurde die vollkommen klare Lösung wiederum im Vakuum zur Krystallisation gebracht. Diese Krystalle wurden in einer Platinschale über teilweise entwässertem Kupfersulfat getrocknet und für die dritte Versuchsreihe benutzt. Die Neutralität eines jeden dieser Präparate wurde so gut wie möglich festgestellt durch Methylorange nach einer früher beschriebenen Methode.<sup>1</sup>

Natriumkarbonat: Da Natriumkarbonat eine der Hauptbasen für die Bestimmung der Schwefelsäure bildete, war seine Darstellung in reinem Zustande ein Gegenstand von großer Wichtigkeit. Aus dem „chemisch reinen“ Material des Handels kann man durch fünf Umkrystallisationen leicht ein Präparat darstellen, welches keine Färbung mit Schwefelammon giebt und ebensowenig nach der Neutralisation mit Rhodankalium.<sup>2</sup> Natriumsulfat und -chlorid sind sogar noch leichter zu entfernen, als Spuren von Eisen.

Drei gesonderte Präparate von Natriumkarbonat wurden im Laufe der Arbeit benutzt. Für die ersten Reihen von verhältnismäßig rohen Versuchen wurde die Lösung des gewöhnlichen „chemisch reinen“ Materials, welches fast stets eine merkliche Menge von fein verteilter fester Substanz enthält, nach dem Filtrieren zweimal in einer Platinschale umkrystallisiert. Es wurde in der Folge vorteilhaft gefunden, einem Verstopfen des Filters durch zwei oder drei vorläufige Umkrystallisationen vorzubeugen, während deren Verlauf das meiste der festen Substanz in der Mutterlauge verbleibt.

Die zweite Probe von Natriumkarbonat war sechsmal nach der Filtration umkrystallisiert. Die Schalen, Stab und „reverse Filter“ waren alle von Platin, und man benutzte Wasser, welches in einer Platinretorte destilliert worden war.

Neben all diesen Vorsichtsmaßnahmen wurden noch verschiedene mehr bei der Darstellung der reinsten Probe von Natriumkarbonat angewandt, die für die dritten Reihen bestimmt war. Das benutzte Wasser war viermal destilliert worden: zuerst allein, dann über Kaliumpermanganat, ferner über saurem Kaliumsulfat und endlich in einem Platinkolben ohne Hinzufügung eines fremden Stoffes. Alle

<sup>1</sup> *Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sc.* **25**, 201.

<sup>2</sup> STAS scheint ein- oder zweimal mehr Schwierigkeit zur Erreichung dieses Resultates gehabt zu haben. Sonst scheint seine Erfahrung mit der oben beschriebenen übereingestimmt zu haben. Vgl. ARONSTEIN'S Übersetzung (1867), 112, 270, sowie 275.

krystallisiert. Die so gewonnene Substanz wurde in Wasser gelöst, das in einer Platinretorte destilliert worden war; nach sechstägigem Stehen wurde die vollkommen klare Lösung wiederum im Vakuum zur Krystallisation gebracht. Diese Krystalle wurden in einer Platinschale über teilweise entwässertem Kupfersulfat getrocknet und für die dritte Versuchsreihe benutzt. Die Neutralität eines jeden dieser Präparate wurde so gut wie möglich festgestellt durch Methylorange nach einer früher beschriebenen Methode.<sup>1</sup>

Natriumkarbonat: Da Natriumkarbonat eine der Hauptbasen für die Bestimmung der Schwefelsäure bildete, war seine Darstellung in reinem Zustande ein Gegenstand von großer Wichtigkeit. Aus dem „chemisch reinen“ Material des Handels kann man durch fünf Umkrystallisationen leicht ein Präparat darstellen, welches keine Färbung mit Schwefelammon giebt und ebensowenig nach der Neutralisation mit Rhodankalium.<sup>2</sup> Natriumsulfat und -chlorid sind sogar noch leichter zu entfernen, als Spuren von Eisen.

Drei gesonderte Präparate von Natriumkarbonat wurden im Laufe der Arbeit benutzt. Für die ersten Reihen von verhältnismäßig rohen Versuchen wurde die Lösung des gewöhnlichen „chemisch reinen“ Materials, welches fast stets eine merkliche Menge von fein verteilter fester Substanz enthält, nach dem Filtrieren zweimal in einer Platinschale umkrystallisiert. Es wurde in der Folge vorteilhaft gefunden, einem Verstopfen des Filters durch zwei oder drei vorläufige Umkrystallisationen vorzubeugen, während deren Verlauf das meiste der festen Substanz in der Mutterlauge verbleibt.

Die zweite Probe von Natriumkarbonat war sechsmal nach der Filtration umkrystallisiert. Die Schalen, Stab und „reverse Filter“ waren alle von Platin, und man benutzte Wasser, welches in einer Platinretorte destilliert worden war.

Neben all diesen Vorsichtsmaßnahmen wurden noch verschiedene mehr bei der Darstellung der reinsten Probe von Natriumkarbonat angewandt, die für die dritten Reihen bestimmt war. Das benutzte Wasser war viermal destilliert worden: zuerst allein, dann über Kaliumpermanganat, ferner über saurem Kaliumsulfat und endlich in einem Platinkolben ohne Hinzufügung eines fremden Stoffes. Alle

<sup>1</sup> *Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sc.* **25**, 201.

<sup>2</sup> STAS scheint ein- oder zweimal mehr Schwierigkeit zur Erreichung dieses Resultates gehabt zu haben. Sonst scheint seine Erfahrung mit der oben beschriebenen übereingestimmt zu haben. Vgl. ARONSTEIN'S Übersetzung (1867), 112, 270, sowie 275.

Vorsicht wurde angewandt, um Staub und Säuredämpfe auszuschließen, und das Natriumkarbonat wurde zehnmal nach dem Filtrieren umkrystallisiert. Das auf diese Weise gewonnene Salz liefert eine vollkommen geruchlose warme konzentrierte Lösung. Die zweite und dritte Probe ergaben im wesentlichen identische Resultate. Jedes der drei Präparate war rein schneeweiss, geschmolzen wie ungeschmolzen; jedes lieferte mit Wasser eine vollkommen klare und farblose Lösung; und sogar auch das erste gab nicht die geringste Reaktion auf Salz- oder Schwefelsäure.

Andererseits sind, wie schon STAS hervorgehoben hat, die sorgfältigsten Vorsichtsmafsregeln ungenügend, um Natriumkarbonat völlig von Spuren von Kieselsäure und einem Metalloxyd zu befreien, das wahrscheinlich Thonerde ist. Die erstere Verunreinigung wurde in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Die Thonerde und Kieselsäure wurden zusammen in neuen Portionen des Salzes bestimmt durch genaue Neutralisation mit Salz- oder Schwefelsäure, Verglühen des Verdampfungsrückstandes und Wägen des unlöslichen Rückstandes. Phenolphthalein wurde zur Bestimmung des Neutralisationspunktes benutzt; die zugegebenen unlöslichen Basen mufsten also ausgefällt sein. Es ist unnötig, zu sagen, dafs diese Operationen in Platin, gefäfsen ausgeführt wurden. Unter Auslassung von zwei Bestimmungen, die durch bekannte Verunreinigungen verdorben waren, wechselte das Gewicht des erhaltenen Gesamtückstandes zwischen 0.15 und 0.41 Milligramm, während das Gewicht des angewandten kohlen-sauren Natrons zwischen 1.02 und 3.06 g schwankte. Das Mittel von zwanzig Bestimmungen ergab, dafs etwa 13 Teile Verunreinigung in 100000 Teilen des Salzes vorhanden waren. Kieselsäure bildete etwa 40% dieser Verunreinigung. Das dritte Präparat unterschied sich im wesentlichen nicht von dem zweiten in diesen Mittelwerten. Infolge der geringen Löslichkeit von Kieselsäure in Chlornatrium-Lösungen<sup>1</sup> mag die gefundene Menge an dieser Verunreinigung ein bisschen zu gering sein, aber für den vorliegenden Zweck ist eine Korrektion unwichtig. Die einzelnen Filter, welche bei diesem Teile der Untersuchung benutzt wurden, hinterliefsen nach dem Verglühen eine Asche von 0.00004 g.

Da die Kieselsäure und die Thonerde wahrscheinlich als Natrium-Silikat und Aluminat in dem ursprünglichen Karbonat vorhanden

---

<sup>1</sup> STAS, ARONSTEIN'S Übersetzung 279. An dieser Stelle ist die Korrektion für Chlornatrium in Rechnung gezogen, nicht aber für das daraus gebildete Nitrat.

Vorsicht wurde angewandt, um Staub und Säuredämpfe auszuschließen, und das Natriumkarbonat wurde zehnmal nach dem Filtrieren umkrystallisiert. Das auf diese Weise gewonnene Salz liefert eine vollkommen geruchlose warme konzentrierte Lösung. Die zweite und dritte Probe ergaben im wesentlichen identische Resultate. Jedes der drei Präparate war rein schneeweiss, geschmolzen wie ungeschmolzen; jedes lieferte mit Wasser eine vollkommen klare und farblose Lösung; und sogar auch das erste gab nicht die geringste Reaktion auf Salz- oder Schwefelsäure.

Andererseits sind, wie schon STAS hervorgehoben hat, die sorgfältigsten Vorsichtsmafsregeln ungenügend, um Natriumkarbonat völlig von Spuren von Kieselsäure und einem Metalloxyd zu befreien, das wahrscheinlich Thonerde ist. Die erstere Verunreinigung wurde in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Die Thonerde und Kieselsäure wurden zusammen in neuen Portionen des Salzes bestimmt durch genaue Neutralisation mit Salz- oder Schwefelsäure, Verglühen des Verdampfungsrückstandes und Wägen des unlöslichen Rückstandes. Phenolphthalein wurde zur Bestimmung des Neutralisationspunktes benutzt; die zugegebenen unlöslichen Basen mufsten also ausgefällt sein. Es ist unnötig, zu sagen, dafs diese Operationen in Platin, gefäfsen ausgeführt wurden. Unter Auslassung von zwei Bestimmungen, die durch bekannte Verunreinigungen verdorben waren, wechselte das Gewicht des erhaltenen Gesamtückstandes zwischen 0.15 und 0.41 Milligramm, während das Gewicht des angewandten kohlen-sauren Natrons zwischen 1.02 und 3.06 g schwankte. Das Mittel von zwanzig Bestimmungen ergab, dafs etwa 13 Teile Verunreinigung in 100000 Teilen des Salzes vorhanden waren. Kieselsäure bildete etwa 40% dieser Verunreinigung. Das dritte Präparat unterschied sich im wesentlichen nicht von dem zweiten in diesen Mittelwerten. Infolge der geringen Löslichkeit von Kieselsäure in Chlornatrium-Lösungen<sup>1</sup> mag die gefundene Menge an dieser Verunreinigung ein bisschen zu gering sein, aber für den vorliegenden Zweck ist eine Korrektion unwichtig. Die einzelnen Filter, welche bei diesem Teile der Untersuchung benutzt wurden, hinterliefsen nach dem Verglühen eine Asche von 0.00004 g.

Da die Kieselsäure und die Thonerde wahrscheinlich als Natrium-Silikat und Aluminat in dem ursprünglichen Karbonat vorhanden

---

<sup>1</sup> STAS, ARONSTEIN'S Übersetzung 279. An dieser Stelle ist die Korrektion für Chlornatrium in Rechnung gezogen, nicht aber für das daraus gebildete Nitrat.

sind und betrachtet werden können als molekularer Ersatz für Kohlendioxyd, so ist es klar, daß die anzubringende Korrektur nicht gleich dem ganzen Gewichte des Rückstandes sein wird. Nach dieser Voraussetzung beträgt die Korrektur, wenn Phenolphthalein als Indikator angewandt wurde, etwa das halbe Gewicht der Verunreinigung, oder etwa 0.007 % vom Gewichte des kohlensauren Natrons. Gegen Methylorange verhält sich Aluminiumhydroxyd alkalisch; in diesem Falle also streben die Fehler, die aus den zwei Verunreinigungen stammen, sich gegenseitig auszugleichen, und die Korrektur kann unterlassen werden. Die Gegenwart einer kleinen Menge Thonerde erklärt so die geringe Differenz, die später zwischen den mit diesen beiden Indikatoren erhaltenen Resultaten beobachtet wurde.

Das krystallisierte Natriumkarbonat wurde über reiner gekochter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und allmählich bis zur dunklen Rotglut in einem doppelten Tiegel über einer BERZELIUS'schen Spirituslampe erhitzt. Diese letztere wurde angewandt in der Absicht, die mögliche Einführung von Verunreinigung aus Leuchtgas zu vermeiden. Man fand, daß das Salz zu vollkommen konstantem Gewicht bei irgend einer Temperatur zwischen dunkler Rotglut und seinem Schmelzpunkte erhitzt werden konnte. Das leichte Pulver sinkt ein und „sintert zusammen“ bei niedriger Rotglut, und dann bleibt das Gewicht desselben im wesentlichen unverändert, bis die Substanz schmilzt. Man beobachtete nicht, daß das ungeschmolzene Salz merklich an Gewicht zunahm, während es eine Stunde lang der Luft im Wagekasten ausgesetzt war; andererseits war das geschmolzene Salz, das natürlich nie als Grundlage einer Bestimmung benutzt wurde, deutlich hygroskopisch.

Säuren: Die chemisch reine Salz- und Salpetersäure wurden jede dreimal nacheinander in einem Platinkolben destilliert. Große Mengen, in offenen Schalen verdampft, hinterließen unwägbare und kaum sichtbare Rückstände. Die geringfügige Menge der Rückstände war so gut ein Beweis für die Reinheit der Luft, wie für die der Säuren. Keine der beiden Säuren gab eine Reaktion auf Eisen, und die Salpetersäure enthielt auch im Anfang der Operation kein Chlor.

Da der Platinkolben sehr groß war, hielt ich es für geeigneter, die Schwefelsäure aus einer kleinen Hartglasretorte zu destillieren, welche durch einen Ringbrenner erhitzt wurde, unmittelbar bevor

sind und betrachtet werden können als molekularer Ersatz für Kohlendioxyd, so ist es klar, daß die anzubringende Korrektur nicht gleich dem ganzen Gewichte des Rückstandes sein wird. Nach dieser Voraussetzung beträgt die Korrektur, wenn Phenolphthalein als Indikator angewandt wurde, etwa das halbe Gewicht der Verunreinigung, oder etwa 0.007 % vom Gewichte des kohlensauren Natrons. Gegen Methylorange verhält sich Aluminiumhydroxyd alkalisch; in diesem Falle also streben die Fehler, die aus den zwei Verunreinigungen stammen, sich gegenseitig auszugleichen, und die Korrektur kann unterlassen werden. Die Gegenwart einer kleinen Menge Thonerde erklärt so die geringe Differenz, die später zwischen den mit diesen beiden Indikatoren erhaltenen Resultaten beobachtet wurde.

Das krystallisierte Natriumkarbonat wurde über reiner gekochter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und allmählich bis zur dunklen Rotglut in einem doppelten Tiegel über einer BERZELIUS'schen Spirituslampe erhitzt. Diese letztere wurde angewandt in der Absicht, die mögliche Einführung von Verunreinigung aus Leuchtgas zu vermeiden. Man fand, daß das Salz zu vollkommen konstantem Gewicht bei irgend einer Temperatur zwischen dunkler Rotglut und seinem Schmelzpunkte erhitzt werden konnte. Das leichte Pulver sinkt ein und „sintert zusammen“ bei niedriger Rotglut, und dann bleibt das Gewicht desselben im wesentlichen unverändert, bis die Substanz schmilzt. Man beobachtete nicht, daß das ungeschmolzene Salz merklich an Gewicht zunahm, während es eine Stunde lang der Luft im Wagekasten ausgesetzt war; andererseits war das geschmolzene Salz, das natürlich nie als Grundlage einer Bestimmung benutzt wurde, deutlich hygroskopisch.

Säuren: Die chemisch reine Salz- und Salpetersäure wurden jede dreimal nacheinander in einem Platinkolben destilliert. Große Mengen, in offenen Schalen verdampft, hinterließen unwägbare und kaum sichtbare Rückstände. Die geringfügige Menge der Rückstände war so gut ein Beweis für die Reinheit der Luft, wie für die der Säuren. Keine der beiden Säuren gab eine Reaktion auf Eisen, und die Salpetersäure enthielt auch im Anfang der Operation kein Chlor.

Da der Platinkolben sehr groß war, hielt ich es für geeigneter, die Schwefelsäure aus einer kleinen Hartglasretorte zu destillieren, welche durch einen Ringbrenner erhitzt wurde, unmittelbar bevor

man jene gebrauchte. Nach drei solchen Destillationen erhielt man ein Präparat, welches nach der Verdampfung irgend einer Quantität, welche in der Arbeit benutzt ist, keinen wägbaren Rückstand hinterliefs.

Alle Schwefelsäure, die zum Trocknen benutzt ward, war mit Ammonsulfat gekocht.

Um die Atmosphäre des Laboratoriums ganz rein zu erhalten, wurden während des größten Theils der Zeit weder flüchtige Säuren noch Ammoniak in das Zimmer gebracht, das für die Untersuchung reserviert war, und alle disponiblen Vorsichtsmafsregeln wurden gegen Staub getroffen.

Indikatoren: Wie wohl bekannt, sind die Salze der meisten Schwermetalle sauer gegen Phenolphthalein und neutral gegen Methylorange. Die wichtigste Folgerung dieser Beziehung ist schon betont worden. Wenn der erstere Indikator benutzt wurde, ward die schwach angesäuerte Lösung natürlich zuerst durch lange fortgesetztes Erhitzen auf dem Wasserbade von Kohlendioxyd befreit, und der Endpunkt wurde bestimmt durch reines kaustisches Kali. Es ist eine erwähnenswerte Thatsache, dafs Methylorange in sehr konzentrierten Lösungen von Natriumsulfat unbrauchbar ist, indem der Farbenwechsel allein bei der Verdünnung sichtbar wird. Dieser Indikator ist naturgemäfs weniger brauchbar bei Gegenwart einer stark gefärbten Substanz, wie von Kupfersalz. Er ist weniger empfindlich mit Kupfersulfat als mit Kupferbromid. In solchen Fällen wie diese kann kolorimetrische Vergleichung allein genaue Resultate liefern; aber selbst hier mufs die Wirkung einer persönlichen Beeinflussung mehr oder weniger bemerklich sein.

Da die Menge jedes Indikators, die in irgend einem Falle benutzt wurde, nicht mehr als  $\frac{1}{40}$  Milligramm betrug, konnte sie die späteren Operationen mit der Lösung nicht ernstlich beeinflusst haben.

Wasser: Das destillierte Wasser, welches heifs aus dem verzinnten Kondensator eines Dampf-Trockenofens genommen war, enthielt kein durch NESSLERS Reagens nachweisbares Ammoniak, und für die ersten rohen Versuche wurde dieses Wasser ohne weitere Behandlung benutzt. Nachdem es einmal in einem Platinkolben destilliert worden war, schien es sehr rein zu sein. Die ersten Portionen des Destillates wurden fortgegossen, obwohl kein Ammoniak in ihnen gefunden wurde. Das Wasser hinterliefs absolut

man jene gebrauchte. Nach drei solchen Destillationen erhielt man ein Präparat, welches nach der Verdampfung irgend einer Quantität, welche in der Arbeit benutzt ist, keinen wägbaren Rückstand hinterliefs.

Alle Schwefelsäure, die zum Trocknen benutzt ward, war mit Ammonsulfat gekocht.

Um die Atmosphäre des Laboratoriums ganz rein zu erhalten, wurden während des größten Theils der Zeit weder flüchtige Säuren noch Ammoniak in das Zimmer gebracht, das für die Untersuchung reserviert war, und alle disponiblen Vorsichtsmafsregeln wurden gegen Staub getroffen.

Indikatoren: Wie wohl bekannt, sind die Salze der meisten Schwermetalle sauer gegen Phenolphthalein und neutral gegen Methylorange. Die wichtigste Folgerung dieser Beziehung ist schon betont worden. Wenn der erstere Indikator benutzt wurde, ward die schwach angesäuerte Lösung natürlich zuerst durch lange fortgesetztes Erhitzen auf dem Wasserbade von Kohlendioxyd befreit, und der Endpunkt wurde bestimmt durch reines kaustisches Kali. Es ist eine erwähnenswerte Thatsache, dafs Methylorange in sehr konzentrierten Lösungen von Natriumsulfat unbrauchbar ist, indem der Farbenwechsel allein bei der Verdünnung sichtbar wird. Dieser Indikator ist naturgemäfs weniger brauchbar bei Gegenwart einer stark gefärbten Substanz, wie von Kupfersalz. Er ist weniger empfindlich mit Kupfersulfat als mit Kupferbromid. In solchen Fällen wie diese kann kolorimetrische Vergleichung allein genaue Resultate liefern; aber selbst hier mufs die Wirkung einer persönlichen Beeinflussung mehr oder weniger bemerklich sein.

Da die Menge jedes Indikators, die in irgend einem Falle benutzt wurde, nicht mehr als  $\frac{1}{40}$  Milligramm betrug, konnte sie die späteren Operationen mit der Lösung nicht ernstlich beeinflusst haben.

Wasser: Das destillierte Wasser, welches heifs aus dem verzinnten Kondensator eines Dampf-Trockenofens genommen war, enthielt kein durch NESSLERS Reagens nachweisbares Ammoniak, und für die ersten rohen Versuche wurde dieses Wasser ohne weitere Behandlung benutzt. Nachdem es einmal in einem Platinkolben destilliert worden war, schien es sehr rein zu sein. Die ersten Portionen des Destillates wurden fortgegossen, obwohl kein Ammoniak in ihnen gefunden wurde. Das Wasser hinterliefs absolut

keine Spur eines Rückstandes nach dem Verdampfen, sogar nach langem Stehen. Dieses zweimal destillierte Wasser wurde in der zweiten Versuchsreihe benutzt.

Für die dritte Reihe war alles benutzte Wasser, selbst für geringere Operationen, viermal destilliert; zunächst allein, dann über alkalischem Kaliumpermanganat, hierauf über saurem Kaliumsulfat, und endlich noch einmal allein in dem Platinkolben. Da dieses Wasser in keiner seiner Eigenschaften sich von dem zweiten Präparate unterschied, waren die letzten Reinigungen wahrscheinlich unnötig; und bei der späteren Arbeit wurde Wasser benutzt, das nur zweimal destilliert worden war.

Der Wert der vorliegenden Arbeit ist durch die unbeschränkte Beisteuer von Platingefäßen bedeutend erhöht worden, welche die Freundlichkeit des Herrn Professor COOKE dem Verfasser zur Verfügung stellte. Wegen des großen Umfanges einiger der Retorten und Kolben war es unmöglich, diese Gefäße vom Eisen nach der Methode von STAS zu befreien. Demgemäß wurden sie abwechselnd mit starker Salz- und Salpetersäure digeriert, bis reine Säure, welche vier Tage in ihnen verblieben war, nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade keine Reaktion auf Eisen lieferte.

Kleinere Gefäße wurden in der gewöhnlichen Weise vom Eisen befreit durch Behandlung mit Salmiakdämpfen bei Rotglut sowohl, als auch mit geschmolzenem saurem Kaliumsulfat. Sie wurden gewöhnlich während des Erhitzens durch einen äußeren Tiegel geschützt, von dem sie durch eine Spirale von Platindraht getrennt waren. Tiegel, welche zwanzig Gramm wogen, zeigten selten eine Gewichtsänderung von mehr als  $\frac{1}{20}$  Milligramm vor und nach jeder Operation, außer wenn sie mit Kupferoxyd unter Bedingungen geglüht wurden, welche später auseinandergesetzt werden.

### Beschreibung der Analysen.

#### Erste Reihe.

Es ist augenscheinlich, daß der allerwahrscheinlichste konstante Fehler in HAMPE'S Arbeit in der großen Hygroskopizität von Kupfersulfat lag, welches bei 250° getrocknet war. Ein mögliches Mittel zur Aufdeckung solches Fehlers lag in der Benutzung des krystallisierten Salzes als Ausgangspunkt. Dieses Salz wurde deshalb grob gepulvert, bis zu konstantem Gewicht über einer Mischung von krystallisiertem und teilweise entwässertem Kupfersulfat getrocknet und durch Elektrolyse in der gewöhnlichen Weise analysiert.

keine Spur eines Rückstandes nach dem Verdampfen, sogar nach langem Stehen. Dieses zweimal destillierte Wasser wurde in der zweiten Versuchsreihe benutzt.

Für die dritte Reihe war alles benutzte Wasser, selbst für geringere Operationen, viermal destilliert; zunächst allein, dann über alkalischem Kaliumpermanganat, hierauf über saurem Kaliumsulfat, und endlich noch einmal allein in dem Platinkolben. Da dieses Wasser in keiner seiner Eigenschaften sich von dem zweiten Präparate unterschied, waren die letzten Reinigungen wahrscheinlich unnötig; und bei der späteren Arbeit wurde Wasser benutzt, das nur zweimal destilliert worden war.

Der Wert der vorliegenden Arbeit ist durch die unbeschränkte Beisteuer von Platingefäßen bedeutend erhöht worden, welche die Freundlichkeit des Herrn Professor COOKE dem Verfasser zur Verfügung stellte. Wegen des großen Umfanges einiger der Retorten und Kolben war es unmöglich, diese Gefäße vom Eisen nach der Methode von STAS zu befreien. Demgemäß wurden sie abwechselnd mit starker Salz- und Salpetersäure digeriert, bis reine Säure, welche vier Tage in ihnen verblieben war, nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade keine Reaktion auf Eisen lieferte.

Kleinere Gefäße wurden in der gewöhnlichen Weise vom Eisen befreit durch Behandlung mit Salmiakdämpfen bei Rotglut sowohl, als auch mit geschmolzenem saurem Kaliumsulfat. Sie wurden gewöhnlich während des Erhitzens durch einen äußeren Tiegel geschützt, von dem sie durch eine Spirale von Platindraht getrennt waren. Tiegel, welche zwanzig Gramm wogen, zeigten selten eine Gewichtsänderung von mehr als  $\frac{1}{20}$  Milligramm vor und nach jeder Operation, außer wenn sie mit Kupferoxyd unter Bedingungen geglüht wurden, welche später auseinandergesetzt werden.

### Beschreibung der Analysen.

#### Erste Reihe.

Es ist augenscheinlich, daß der allerwahrscheinlichste konstante Fehler in HAMPE'S Arbeit in der großen Hygroskopizität von Kupfersulfat lag, welches bei 250° getrocknet war. Ein mögliches Mittel zur Aufdeckung solches Fehlers lag in der Benutzung des krystallisierten Salzes als Ausgangspunkt. Dieses Salz wurde deshalb grob gepulvert, bis zu konstantem Gewicht über einer Mischung von krystallisiertem und teilweise entwässertem Kupfersulfat getrocknet und durch Elektrolyse in der gewöhnlichen Weise analysiert.

Obwohl das krystallinische Pulver eingeschlossenes Wasser enthalten haben mußte, war die Menge Kupfer, die in mannigfachen Proben von verschiedenem Material gefunden wurde, weit größer als die nach dem alten Atomgewicht berechnete Menge und näherte sich dicht der theoretischen Quantität, berechnet nach dem neuen Gewicht.

Im dritten Versuche wurde das Gewicht des Wassers, welches das Salz beim Erhitzen bis zu konstantem Gewicht in der von HAMPE<sup>1</sup> beschriebenen Weise verlor, ebenfalls bestimmt, und diese Menge erwies sich als nahezu  $\frac{3}{10}$  0/0 geringer, als sie nach irgend einer der Voraussetzungen hätte sein sollen. Da größere Krystalle von Kupfersulfat, welche der Luft über der schon erwähnten Trockenmischung ausgesetzt waren, nichts von ihrem Glanze verloren, und da das Salz unter diesen Bedingungen ein vollkommen konstantes Gewicht erreicht, schien es höchst wahrscheinlich, daß das auftretende Defizit an Krystallwasser von einer Einschließung in dem sogenannten wasserfreien Salz herrührte und nicht von irgendwelcher vorhergegangenen Verwitterung der Krystalle.

Die während der Elektrolyse<sup>2</sup> erzeugte Schwefelsäure wurde in jedem Falle aufbewahrt und annähernd bestimmt vermittelt des ersten Präparates von Natriumkarbonat, ebenso später durch Eindampfen der Lösung von Natriumsulfat. Da die Ausführung mehr oder weniger unvollkommen und die Substanzen und das Wasser nicht ganz rein waren, hielt ich es für unnötig, diese einigermassen groben Angaben hier ausführlich auszuführen, aber der Beweis, den sie lieferten, deutete auf einen Punkt hin. Der Procentgehalt an Säure entsprach nicht den sonstigen Procentgehalten; mit anderen Worten, über  $\frac{1}{10}$  Procent der Substanz war nicht bestimmt worden.

	Gefunden	Berechnet Cu = 63.60	Berechnet Cu = 63.33
Prozentgehalt an Wasser	35.958	36.0695	36.109
„ „ Kupfer	25.455	25.4665	25.385
„ „ SO <sub>4</sub>	38.46+	38.464	38.506
Summa	99.87	100.000	100.000

<sup>1</sup> Loc. cit.

<sup>2</sup> In diesem Zusammenhange mag erwähnt werden, daß HART und CROASDALE ganz unabhängig die so gebildete Schwefelsäure als Grundlage für eine alkalimetrische Analyse benutzt haben, *Chem. News* 63. 93 (1891). Der Gedanke scheint wirklich gut zu sein.

Obwohl das krystallinische Pulver eingeschlossenes Wasser enthalten haben mußte, war die Menge Kupfer, die in mannigfachen Proben von verschiedenem Material gefunden wurde, weit größer als die nach dem alten Atomgewicht berechnete Menge und näherte sich dicht der theoretischen Quantität, berechnet nach dem neuen Gewicht.

Im dritten Versuche wurde das Gewicht des Wassers, welches das Salz beim Erhitzen bis zu konstantem Gewicht in der von HAMPE<sup>1</sup> beschriebenen Weise verlor, ebenfalls bestimmt, und diese Menge erwies sich als nahezu  $\frac{3}{10}$  0/0 geringer, als sie nach irgend einer der Voraussetzungen hätte sein sollen. Da größere Krystalle von Kupfersulfat, welche der Luft über der schon erwähnten Trockenmischung ausgesetzt waren, nichts von ihrem Glanze verloren, und da das Salz unter diesen Bedingungen ein vollkommen konstantes Gewicht erreicht, schien es höchst wahrscheinlich, daß das auftretende Defizit an Krystallwasser von einer Einschließung in dem sogenannten wasserfreien Salz herrührte und nicht von irgendwelcher vorhergegangenen Verwitterung der Krystalle.

Die während der Elektrolyse<sup>2</sup> erzeugte Schwefelsäure wurde in jedem Falle aufbewahrt und annähernd bestimmt vermittelt des ersten Präparates von Natriumkarbonat, ebenso später durch Eindampfen der Lösung von Natriumsulfat. Da die Ausführung mehr oder weniger unvollkommen und die Substanzen und das Wasser nicht ganz rein waren, hielt ich es für unnötig, diese einigermassen groben Angaben hier ausführlich auszuführen, aber der Beweis, den sie lieferten, deutete auf einen Punkt hin. Der Procentgehalt an Säure entsprach nicht den sonstigen Procentgehalten; mit anderen Worten, über  $\frac{1}{10}$  Procent der Substanz war nicht bestimmt worden.

	Gefunden	Berechnet Cu = 63.60	Berechnet Cu = 63.33
Prozentgehalt an Wasser	35.958	36.0695	36.109
„ „ Kupfer	25.455	25.4665	25.385
„ „ SO <sub>4</sub>	38.46+	38.464	38.506
Summa	99.87	100.000	100.000

<sup>1</sup> Loc. cit.

<sup>2</sup> In diesem Zusammenhange mag erwähnt werden, daß HART und CROASDALE ganz unabhängig die so gebildete Schwefelsäure als Grundlage für eine alkalimetrische Analyse benutzt haben, *Chem. News* **63.** 93 (1891). Der Gedanke scheint wirklich gut zu sein.

Man sieht, es handelt sich nicht um minimale Mengen, sondern um einen bedeutenden Fehler, wie schon die gewöhnlichste Analyse zeigt. Die Ursache des Defizits wurde schon vermutet, aber es fehlt noch der Beweis.

Das Verhältnis von Kupfer zur Schwefelsäure, oder richtiger von Kupfer einerseits zum Natriumkarbonat, andererseits zum Natriumsulfat liefert eine neue doppelte Grundlage für die Beurteilung des Atomgewichtes des Kupfers. Diese Grundlage ist gänzlich unabhängig von dem stets ungewissen Gewicht des Kupfersulfats und der nicht vorwurfsfreien Schlussfolgerung aus der Differenz. Die Resultate stimmen mit dem neuen Atomgewichte überein, aber die ausführliche Erörterung über diese Frage des Themas soll aufgeschoben werden, bis besser entscheidende Daten gegeben sind. Es interessiert mich, festzustellen, daß diese verhältnismäßig rohen Versuche nur um ein oder zwei Einheiten in der zweiten Dezimalstelle von dem Resultat abweichen, das die weit sorgfältigeren Versuche ergaben, die jetzt beschrieben werden sollen.

### Analyse von Kupfersulfat.

#### Erste Reihe: Daten und Resultate.

Gewichte, auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Gewicht von Kupfersulfat (krystallisiert)	Gefundenes Gewicht von $\text{Cu SO}_4$	Gefundenes Kupfer	Wasserverlust bei 250% in Prozenten	Prozente Kupfer
1	2.8815	—	0.7337	—	25.462
2	2.7152	—	0.6911	—	25.452
3	3.4639	2.2184	0.8817	35.958	25.454
			Mittel:	35.958	25.455

#### Zweite Reihe.

Obwohl es nach den früheren Versuchen schien, daß das Defizit in der Summe der analytischen Resultate durch die Voraussetzung erklärt werden konnte, daß das sogenannte wasserfreie Kupfersulfat noch Wasser enthielt, so war es doch möglich, daß wenigstens ein Teil dieses Defizits von einem Versuchsfehler herrühren konnte. Es handelte sich deshalb zunächst darum, von neuem von einem besser gereinigten Material auszugehen. Ferner war es wichtig, daß ein entscheidender Beweis für die oben erwähnte Voraussetzung gebracht wurde, als eine indirekte Folgerung. Die deutlichste Vorstellung von den verschiedenen Vorgängen kann man sich ver-

Man sieht, es handelt sich nicht um minimale Mengen, sondern um einen bedeutenden Fehler, wie schon die gewöhnlichste Analyse zeigt. Die Ursache des Defizits wurde schon vermutet, aber es fehlt noch der Beweis.

Das Verhältnis von Kupfer zur Schwefelsäure, oder richtiger von Kupfer einerseits zum Natriumkarbonat, andererseits zum Natriumsulfat liefert eine neue doppelte Grundlage für die Beurteilung des Atomgewichtes des Kupfers. Diese Grundlage ist gänzlich unabhängig von dem stets ungewissen Gewicht des Kupfersulfats und der nicht vorwurfsfreien Schlussfolgerung aus der Differenz. Die Resultate stimmen mit dem neuen Atomgewichte überein, aber die ausführliche Erörterung über diese Frage des Themas soll aufgeschoben werden, bis besser entscheidende Daten gegeben sind. Es interessiert mich, festzustellen, daß diese verhältnismäßig rohen Versuche nur um ein oder zwei Einheiten in der zweiten Dezimalstelle von dem Resultat abweichen, das die weit sorgfältigeren Versuche ergaben, die jetzt beschrieben werden sollen.

### Analyse von Kupfersulfat.

#### Erste Reihe: Daten und Resultate.

Gewichte, auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Gewicht von Kupfersulfat (krystallisiert)	Gefundenes Gewicht von $\text{Cu SO}_4$	Gefundenes Kupfer	Wasserverlust bei 250% in Prozenten	Prozente Kupfer
1	2.8815	—	0.7337	—	25.462
2	2.7152	—	0.6911	—	25.452
3	3.4639	2.2184	0.8817	35.958	25.454
			Mittel:	35.958	25.455

#### Zweite Reihe.

Obwohl es nach den früheren Versuchen schien, daß das Defizit in der Summe der analytischen Resultate durch die Voraussetzung erklärt werden konnte, daß das sogenannte wasserfreie Kupfersulfat noch Wasser enthielt, so war es doch möglich, daß wenigstens ein Teil dieses Defizits von einem Versuchsfehler herrühren konnte. Es handelte sich deshalb zunächst darum, von neuem von einem besser gereinigten Material auszugehen. Ferner war es wichtig, daß ein entscheidender Beweis für die oben erwähnte Voraussetzung gebracht wurde, als eine indirekte Folgerung. Die deutlichste Vorstellung von den verschiedenen Vorgängen kann man sich ver-

mutlich durch eine detaillierte Darlegung eines der Versuche machen, und demgemäfs ist eine solche Darlegung im folgenden gegeben.

Versuch 4. Das Kupfersulfat,<sup>1</sup> welches vorsichtig in einem Achatmörser pulverisiert und bis zu konstantem Gewicht über der schon beschriebenen Trockenmischung getrocknet worden war, wurde allmählich in einem Platintiegel mit einem sehr dicht schließenden Deckel bis auf 255° erhitzt.

	Gramm
Gewicht des Tiegels + CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O .....	= 23.36188
„ „ „ allein .....	= 20.30300
„ vom Kupfersulfat in Luft .....	= 3.05888
Korrektur fürs Vakuum (spez. Gew. = 2.274) .....	= 0.00118
Korrigiertes Gewicht CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O im Vakuum .....	= 3.06006
Tiegelgewicht + CuSO <sub>4</sub> , 3 Stunden lang bei 255° getrocknet ..	= 22.26243
„ „ „, 2 Stunden länger getrocknet ..	= 22.26233

Der Tiegel und Inhalt nahmen auf der Wagschale an Gewicht um nur ein zehntel Milligramm in je vier Minuten zu, und deshalb ist die letzte Wägung ohne Zweifel hinreichend genau. Wenn das Gewicht so konstant geworden war, wurden 20 Tropfen starker reiner Schwefelsäure zu dem weißen Pulver hinzugefügt, und das Ganze wurde drei und eine halbe Stunde lang in einem passenden Luftbad, das aus einem Satz von Porzellantiegeln bestand, auf eine Temperatur von 365° gebracht. Ein Luftthermometer diente zur Messung der Temperatur.

	Gramm
Gewicht von Tiegel und Inhalt .....	= 22.25905
Desgleichen, nach abermaligem fünfstündigen Erhitzen mit weiteren sechs Tropfen H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	= 22.25900
Gewicht des bei 365° getrockneten Kupfersulfats in Luft ..	= 1.95600
Gewicht des Kupfersulfats im Vakuum (spez. Gew. = 3.61) <sup>2</sup> ..	= 1.95637
Gewichtsverlust zwischen 255° und 365° .....	= 0.00333

Der Tiegel mit Inhalt nahm sogar weniger schnell als vorher an Gewicht zu.

Dieser Versuch zeigt, daß das sogenannte wasserfreie Kupfersulfat von HAMPE etwa siebenzehn Hundertstel Procent seines Gewichtes verliert, wenn es der Temperatur des Siedepunktes des Quecksilbers ausgesetzt wird; es ist das ein Verlust, nahezu so groß wie das Defizit, welches wir zu erklären suchen. Das zurückbleibende Salz läßt sich leicht in Wasser lösen, ohne besonders

<sup>1</sup> Vgl. Seite 155 dieser Abhandlung.

<sup>2</sup> Es ist dies das Mittel der Resultate von HAMPE und KARSTEN.

mutlich durch eine detaillierte Darlegung eines der Versuche machen, und demgemäfs ist eine solche Darlegung im folgenden gegeben.

Versuch 4. Das Kupfersulfat,<sup>1</sup> welches vorsichtig in einem Achatmörser pulverisiert und bis zu konstantem Gewicht über der schon beschriebenen Trockenmischung getrocknet worden war, wurde allmählich in einem Platintiegel mit einem sehr dicht schließenden Deckel bis auf 255° erhitzt.

	Gramm
Gewicht des Tiegels + CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O .....	= 23.36188
„ „ „ allein .....	= 20.30300
„ vom Kupfersulfat in Luft .....	= 3.05888
Korrektur fürs Vakuum (spez. Gew. = 2.274) .....	= 0.00118
Korrigiertes Gewicht CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O im Vakuum .....	= 3.06006
Tiegelgewicht + CuSO <sub>4</sub> , 3 Stunden lang bei 255° getrocknet ..	= 22.26243
„ „ „ 2 Stunden länger getrocknet ..	= 22.26233

Der Tiegel und Inhalt nahmen auf der Wagschale an Gewicht um nur ein zehntel Milligramm in je vier Minuten zu, und deshalb ist die letzte Wägung ohne Zweifel hinreichend genau. Wenn das Gewicht so konstant geworden war, wurden 20 Tropfen starker reiner Schwefelsäure zu dem weißen Pulver hinzugefügt, und das Ganze wurde drei und eine halbe Stunde lang in einem passenden Luftbad, das aus einem Satz von Porzellantiegeln bestand, auf eine Temperatur von 365° gebracht. Ein Luftthermometer diente zur Messung der Temperatur.

	Gramm
Gewicht von Tiegel und Inhalt .....	= 22.25905
Desgleichen, nach abermaligem fünfstündigen Erhitzen mit weiteren sechs Tropfen H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	= 22.25900
Gewicht des bei 365° getrockneten Kupfersulfats in Luft ..	= 1.95600
Gewicht des Kupfersulfats im Vakuum (spez. Gew. = 3.61) <sup>2</sup> ..	= 1.95637
Gewichtsverlust zwischen 255° und 365° .....	= 0.00333

Der Tiegel mit Inhalt nahm sogar weniger schnell als vorher an Gewicht zu.

Dieser Versuch zeigt, daß das sogenannte wasserfreie Kupfersulfat von HAMPE etwa siebenzehn Hundertstel Procent seines Gewichtes verliert, wenn es der Temperatur des Siedepunktes des Quecksilbers ausgesetzt wird; es ist das ein Verlust, nahezu so groß wie das Defizit, welches wir zu erklären suchen. Das zurückbleibende Salz läßt sich leicht in Wasser lösen, ohne besonders

<sup>1</sup> Vgl. Seite 155 dieser Abhandlung.

<sup>2</sup> Es ist dies das Mittel der Resultate von HAMPE und KARSTEN.

große Vorsicht zu erfordern. Es liefert eine vollkommen klare Lösung, die sich gegen Methylorange neutral verhält und selbst bei unbestimmt langem Stehen kein basisches Salz ausfallen läßt. Diese Thatsachen allein beweisen, daß die Gewichtsabnahme nicht von einem Säureverlust herrührte, doch ist ein weit entscheidenderer Beweis dieses Punktes später gegeben.

Zur Elektrolyse wurde die klare Lösung von 1.95637 g Kupfersulfat in einen großen Platintiegel gebracht. Dieser Tiegel war zuvor inwendig mit reinem Kupfer überzogen, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 103° getrocknet worden. Der Tiegel wurde auf ein Platindreieck innerhalb eines großen Bechers gesetzt und ward durch ein Uhrglas bedeckt, in das die positive Elektrode eingeschmolzen war. Die Drähte, welche den Strom in das Becherglas leiteten, waren von Platin. Der ganze Apparat war mit einem großen Uhrglas bedeckt, welches Verunreinigungen wirksam abhielt. Verschiedene Male vor Schließung des elektrischen Stromes wurden die Tropfen, welche dem inneren Uhrglas anhängen, in den Tiegel mit Hülfe einer besonders für diesen Zweck passenden Vorrichtung zurückgespült. Nach Unterhaltung eines schwachen Stromes<sup>1</sup> während 120 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen, und jede Spur der Säure in dem Tiegel wurde so schnell, als es mit peinlicher Sorgfalt vereinbar war, in eine große Platinflasche gespült. Der Tiegel wurde dann mit reinem Alkohol gewaschen, bei 103° getrocknet und endlich gewogen.

	Gramm
Tiegel + Cu vor der Elektrolyse (B = 767; t = 20°)	= 36.12120
„ + später hinzugekommenem Cu (B = 750; t = 20°)	= 36.90000
Scheinbares Gewicht des Kupfers .....	= 0.77880
Korrektur für Änderung von Temperatur und Druck = +	0.00017
„ für den leeren Raum .....	= — 0.00001
Wahres Gewicht des Kupfers im Vakuum .....	= 0.77886
	Procent
Procentgehalt an Kupfer in CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O .....	= 25.452
„ „ „ „ CuSO <sub>4</sub> , bei 255° getrocknet ....	= 39.744
„ „ „ „ „ 250° „ (HAMPE) ..	= 39.725
„ „ „ „ „ 365° „ .....	= 39.811

Ein weiterer Kommentar ist hier unnötig.

Die früheren Versuche hatten schon annähernd das Äquivalentverhältnis von Natriumkarbonat zum Kupfer ergeben. Demgemäß

<sup>1</sup> *Proc. Amer. Acad. Arts a. Sc.* 25, 202.

große Vorsicht zu erfordern. Es liefert eine vollkommen klare Lösung, die sich gegen Methylorange neutral verhält und selbst bei unbestimmt langem Stehen kein basisches Salz ausfallen läßt. Diese Thatsachen allein beweisen, daß die Gewichtsabnahme nicht von einem Säureverlust herrührte, doch ist ein weit entscheidenderer Beweis dieses Punktes später gegeben.

Zur Elektrolyse wurde die klare Lösung von 1.95637 g Kupfersulfat in einen großen Platintiegel gebracht. Dieser Tiegel war zuvor inwendig mit reinem Kupfer überzogen, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 103° getrocknet worden. Der Tiegel wurde auf ein Platindreieck innerhalb eines großen Bechers gesetzt und ward durch ein Uhrglas bedeckt, in das die positive Elektrode eingeschmolzen war. Die Drähte, welche den Strom in das Becherglas leiteten, waren von Platin. Der ganze Apparat war mit einem großen Uhrglas bedeckt, welches Verunreinigungen wirksam abhielt. Verschiedene Male vor Schließung des elektrischen Stromes wurden die Tropfen, welche dem inneren Uhrglas anhängen, in den Tiegel mit Hülfe einer besonders für diesen Zweck passenden Vorrichtung zurückgespült. Nach Unterhaltung eines schwachen Stromes<sup>1</sup> während 120 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen, und jede Spur der Säure in dem Tiegel wurde so schnell, als es mit peinlicher Sorgfalt vereinbar war, in eine große Platinflasche gespült. Der Tiegel wurde dann mit reinem Alkohol gewaschen, bei 103° getrocknet und endlich gewogen.

	Gramm
Tiegel + Cu vor der Elektrolyse (B = 767; t = 20°)	= 36.12120
„ + später hinzugekommenem Cu (B = 750; t = 20°)	= 36.90000
Scheinbares Gewicht des Kupfers .....	= 0.77880
Korrektur für Änderung von Temperatur und Druck = +	0.00017
„ für den leeren Raum .....	= — 0.00001
Wahres Gewicht des Kupfers im Vakuum .....	= 0.77886
	Procent
Procentgehalt an Kupfer in CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O .....	= 25.452
„ „ „ „ CuSO <sub>4</sub> , bei 255° getrocknet ....	= 39.744
„ „ „ „ „ 250° „ (HAMPE) ..	= 39.725
„ „ „ „ „ 365° „ .....	= 39.811

Ein weiterer Kommentar ist hier unnötig.

Die früheren Versuche hatten schon annähernd das Äquivalentverhältnis von Natriumkarbonat zum Kupfer ergeben. Demgemäß

<sup>1</sup> *Proc. Amer. Acad. Arts a. Sc.* 25, 202.

wurde ein ganz bischen weniger als die Menge Natriumkarbonat, welche den obigen Daten entsprach, sorgfältig von der zweiten Probe dieser Substanz abgewogen, und das Salz bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht.<sup>1</sup>

	Gramm
Gewicht des Tiegels + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	= 21.60095
„ „ „ allein .....	= 20.30260
„ „ Natriumkarbonats in Luft .....	= 1.29835
„ „ „ im Vakuum (sp. G.=2.466) =	1.29880

Das Natriumkarbonat wurde in Wasser gelöst und in die sehr verdünnte Lösung der Schwefelsäure, welche durch die Elektrolyse gebildet worden war, hineingegossen. Der Tiegeldeckel sowohl wie der Tiegel selbst wurden sehr sorgfältig mit Wasser abgespült. Infolge der grossen Verdünnung der Lösung wurde das Kohlendioxyd nicht plötzlich in Freiheit gesetzt, aber es wurde durch sechs- oder achtstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade leicht verjagt. Während dieses Vorganges war der Platinkolben natürlich passend bedeckt, indem ein Gooch-Tiegel sich als am geeignetsten für diesen Zweck erwiesen hatte.

Als die Gasentwicklung längst aufgehört hatte, wurde die Lösung vollständig in eine grosse Platinschale gespült und auf dem Wasserbade bis zu einem Volum von etwa 50 ccm eingeengt. Der ganz geringe Überschuss an Säure wurde dann vermittelt Natronlauge titriert, während Methylorange als Indikator diente, und man fand als zur Neutralisation nötig 0.09 ccm einer  $\frac{1}{10}$  Normallösung. Der wahrscheinliche Irrtum im Endpunkt war nicht gröfser als ein Tropfen oder ein Zehntausendstel des in Betracht kommenden Natriumkarbonats.

	Gramm
Abgewogenes Natriumkarbonat .....	= 1.2988
Titriertes „ „ .....	= 0.0005
Angewandtes „ „ (im Vakuum) =	1.2993
Abgewogenes Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) =	3.06006
Gefundenes Kupfer in „ „ =	0.77886
Procente $\text{SO}_4$ in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ =	38.439
Atomgewicht des Kupfers:	

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Cu} = 106.108 : 63.606.$$

Beim Umfüllen des Natriumsulfats aus der Abdampfschale in den geräumigen Platintiegel, in welchem es gewogen werden sollte, war

<sup>1</sup> Vgl. Beschreibung des Natriumkarbonats, S. 156 dieser Abhandlung.

wurde ein ganz bischen weniger als die Menge Natriumkarbonat, welche den obigen Daten entsprach, sorgfältig von der zweiten Probe dieser Substanz abgewogen, und das Salz bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht.<sup>1</sup>

	Gramm
Gewicht des Tiegels + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	= 21.60095
„ „ „ allein .....	= 20.30260
„ „ Natriumkarbonats in Luft .....	= 1.29835
„ „ „ im Vakuum (sp. G.=2.466) =	1.29880

Das Natriumkarbonat wurde in Wasser gelöst und in die sehr verdünnte Lösung der Schwefelsäure, welche durch die Elektrolyse gebildet worden war, hineingegossen. Der Tiegeldeckel sowohl wie der Tiegel selbst wurden sehr sorgfältig mit Wasser abgespült. Infolge der grossen Verdünnung der Lösung wurde das Kohlendioxyd nicht plötzlich in Freiheit gesetzt, aber es wurde durch sechs- oder achtstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade leicht verjagt. Während dieses Vorganges war der Platinkolben natürlich passend bedeckt, indem ein Gooch-Tiegel sich als am geeignetsten für diesen Zweck erwiesen hatte.

Als die Gasentwicklung längst aufgehört hatte, wurde die Lösung vollständig in eine grosse Platinschale gespült und auf dem Wasserbade bis zu einem Volum von etwa 50 ccm eingeengt. Der ganz geringe Überschuss an Säure wurde dann vermittelt Natronlauge titriert, während Methylorange als Indikator diente, und man fand als zur Neutralisation nötig 0.09 ccm einer  $\frac{1}{10}$  Normallösung. Der wahrscheinliche Irrtum im Endpunkt war nicht gröfser als ein Tropfen oder ein Zehntausendstel des in Betracht kommenden Natriumkarbonats.

	Gramm
Abgewogenes Natriumkarbonat .....	= 1.2988
Titriertes „ „ .....	= 0.0005
Angewandtes „ „ (im Vakuum) =	1.2993
Abgewogenes Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) =	3.06006
Gefundenes Kupfer in „ „ =	0.77886
Procente $\text{SO}_4$ in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ =	38.439
Atomgewicht des Kupfers:	

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Cu} = 106.108 : 63.606.$$

Beim Umfüllen des Natriumsulfats aus der Abdampfschale in den geräumigen Platintiegel, in welchem es gewogen werden sollte, war

<sup>1</sup> Vgl. Beschreibung des Natriumkarbonats, S. 156 dieser Abhandlung.

die Vorsicht, mit vorher vollkommen ausgekochtem Wasser abzu-  
spülen, durchaus notwendig, um der Möglichkeit eines späteren  
mechanischen Verlustes während des Verdampfens vorzubeugen.  
Auch im besten Falle ist das Einengen einer Lösung in einem  
offenen Tiegel über dem Wasserbade eine unbefriedigende Operation,  
und demgemäß wurde für die dritte Versuchsreihe eine neue  
Methode ersonnen. Das Natriumsulfat gab das Wasser nur  
sehr langsam ab; doch verdampfte dieses zum Schlusse so voll-  
kommen, daß nach dem Bedecken nur ein kaum hörbares Ver-  
knistern beim Erhitzen des Tiegels zur Rotglut auftrat. Das rein  
weiße schwefelsaure Natrium wurde zum Schlusse bei heller Rotglut  
geschmolzen. Während dieses letzteren Vorganges wurde das Salz  
bisweilen durch eine leicht gelbliche Färbung gefärbt, welche wahr-  
scheinlich von einer Spur Eisen aus den Platingefäßen herrührte;  
aber die reinsten Proben blieben völlig farblos. Das Salz verlor  
während des Schmelzens nur ein oder zwei Zehntel Milligramm.  
Ein Tropfen einer sehr verdünnten Permanganatlösung wurde durch  
die Lösung des rückständigen Salzes nicht entfärbt, ein Beweis,  
daß keine Reduktion stattgefunden hatte. Eine sehr geringe Menge  
an unlöslichem Rückstand, bestehend aus der scheinbar unvermeid-  
lichen Verunreinigung im Natriumkarbonat zusammen mit etwas  
Eisen oder Kupfer, welches zugegen sein konnte, wurde in jedem  
Falle bestimmt; und die Menge wurde von dem Gewicht des Natrium-  
sulfates abgezogen. Außerdem ist es natürlich nötig, die Menge  
Salz in Abzug zu bringen, welche der Säure entspricht, die beim  
Vor- und Rücktitrieren bei der Bestimmung des Endpunktes der  
acidimetrischen Reaktion hinzugefügt war. Dieser Endpunkt war  
bestimmt worden aus dem Mittel einer Reihe von Ablesungen. Im  
folgenden sind die Daten des besprochenen Versuches aufgeführt:

	Gramm:
Gewicht des Tiegels + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (etc.) .....	= 18.67040
"      "      "      allein .....	= 16.92594
Unkorrigiertes Gewicht von $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	= 1.74446
Abziehendes Gewicht des durch Titration hinzugefügten Salzes .....	= 0.00362
Abziehendes Gewicht des unlöslichen Rückstandes ..	= 0.00034
Korrigiertes Gewicht von $\text{Na}_2\text{SO}_4$ in Luft .....	= 1.74050
Korrektion für den leeren Raum (spez. Gew. = 2.631) =	+ 0.00063
Gewicht von $\text{Na}_2\text{SO}_4$ im Vakuum .....	= 1.74113

die Vorsicht, mit vorher vollkommen ausgekochtem Wasser abzu-  
spülen, durchaus notwendig, um der Möglichkeit eines späteren  
mechanischen Verlustes während des Verdampfens vorzubeugen.  
Auch im besten Falle ist das Einengen einer Lösung in einem  
offenen Tiegel über dem Wasserbade eine unbefriedigende Operation,  
und demgemäß wurde für die dritte Versuchsreihe eine neue  
Methode ersonnen. Das Natriumsulfat gab das Wasser nur  
sehr langsam ab; doch verdampfte dieses zum Schlusse so voll-  
kommen, daß nach dem Bedecken nur ein kaum hörbares Ver-  
knistern beim Erhitzen des Tiegels zur Rotglut auftrat. Das rein  
weiße schwefelsaure Natrium wurde zum Schlusse bei heller Rotglut  
geschmolzen. Während dieses letzteren Vorganges wurde das Salz  
bisweilen durch eine leicht gelbliche Färbung gefärbt, welche wahr-  
scheinlich von einer Spur Eisen aus den Platingefäßen herrührte;  
aber die reinsten Proben blieben völlig farblos. Das Salz verlor  
während des Schmelzens nur ein oder zwei Zehntel Milligramm.  
Ein Tropfen einer sehr verdünnten Permanganatlösung wurde durch  
die Lösung des rückständigen Salzes nicht entfärbt, ein Beweis,  
daß keine Reduktion stattgefunden hatte. Eine sehr geringe Menge  
an unlöslichem Rückstand, bestehend aus der scheinbar unvermeid-  
lichen Verunreinigung im Natriumkarbonat zusammen mit etwas  
Eisen oder Kupfer, welches zugegen sein konnte, wurde in jedem  
Falle bestimmt; und die Menge wurde von dem Gewicht des Natrium-  
sulfates abgezogen. Außerdem ist es natürlich nötig, die Menge  
Salz in Abzug zu bringen, welche der Säure entspricht, die beim  
Vor- und Rücktitrieren bei der Bestimmung des Endpunktes der  
acidimetrischen Reaktion hinzugefügt war. Dieser Endpunkt war  
bestimmt worden aus dem Mittel einer Reihe von Ablesungen. Im  
folgenden sind die Daten des besprochenen Versuches aufgeführt:

	Gramm:
Gewicht des Tiegels + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (etc.) .....	= 18.67040
"      "      "      allein .....	= 16.92594
Unkorrigiertes Gewicht von $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	= 1.74446
Abziehendes Gewicht des durch Titration hinzugefügten Salzes .....	= 0.00362
Abziehendes Gewicht des unlöslichen Rückstandes ..	= 0.00034
Korrigiertes Gewicht von $\text{Na}_2\text{SO}_4$ in Luft .....	= 1.74050
Korrektion für den leeren Raum (spez. Gew. = 2.631) =	+ 0.00063
Gewicht von $\text{Na}_2\text{SO}_4$ im Vakuum .....	= 1.74113

Procente  $\text{SO}_4$  in  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ..... = 38.445

„ „ „ „ „ oben gefunden = 38.439

Atomgewicht des Kupfers (wenn  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142.166$  nach der  
Tabelle ist):

Gewicht  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  : Gewicht  $\text{Cu} = 142.166 : 63.595$ .

Kupfer wurde in der Lösung des schwefelsauren Natriums nicht gefunden, und nur eine minimale Spur in dem unlöslichen Rückstande.

Der Zweck des zweiten Versuches der Reihe war, festzustellen, ob die Methode der Wägung von Kupfersulfat in einem festschließend bedeckten Tiegel eine genaue war. Die Bestimmung wurde in jeder Hinsicht der von HAMPE angewandten Art des Verfahrens angepaßt, indem ein fest zugestöpseltes Wägerohr zum Aufbewahren des Salzes benutzt wurde. Das Ergebnis bestätigte hinreichend den vorigen Versuch. Für spätere Versuche wurde demgemäfs ein Tiegel benutzt, da das Verjagen von Schwefelsäuredämpfen bei hohen Wärmegraden weit besser in einem solchen Gefäße ausführbar ist; ein Unglücksfall verhinderte die genaue Bestimmung der Säure.

Für den dritten Versuch wurde eine weit gröfsere Menge von Substanz benutzt, während die Methode im wesentlichen die gleiche wie beim ersten Versuche war. Der grofse Tiegel von 150 ccm Innenraum, der für die Elektrolyse benutzt war, wurde nicht vorher mit Kupfer überzogen. Der Endpunkt der acidimetrischen Bestimmung wurde mit beiden Indikatoren, Phenolphthalein und Methylorange festgestellt, da der Farbenwechsel mit dem letzteren in Gegenwart einer so grofsen Menge an gelöster Substanz ziemlich ungenau ist. Die gefundene Menge von unlöslichem Rückstand im Natriumkarbonat betrug nur 0.0003 g; er enthielt keine Spur von Kupfer. Die Resultate zeigten, dafs wenig durch Benutzung gröfserer Substanzmengen zu gewinnen war, da die unvermeidlichen Fehler bei quantitativem Arbeiten nahezu im Verhältnis der Mengen an Material wuchsen. Mechanische Fehler sind heutzutage unwesentlich im Vergleich mit den konstanten, welche so manche Analysen begleiten. Es ist einleuchtend, dafs ein weit genaueres Resultat aus vier Zehntel Gramm eines wirklich wasserfreien Kupfersulfats erhalten werden konnte, als aus 400 g einer Substanz, die noch nahezu zwei Zehntel Procent an Wasser zurückhielt.

Unter Einrechnung der geringen Wassermenge, welche das Kupfersulfat zwischen  $255^\circ$  und  $365^\circ$  verlor, liefert die procentische Zusammensetzung des krystallisierten Salzes, wie sie die zweite

Procente  $\text{SO}_4$  in  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ..... = 38.445

„ „ „ „ „ oben gefunden = 38.439

Atomgewicht des Kupfers (wenn  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142.166$  nach der  
Tabelle ist):

Gewicht  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  : Gewicht  $\text{Cu} = 142.166 : 63.595$ .

Kupfer wurde in der Lösung des schwefelsauren Natriums nicht gefunden, und nur eine minimale Spur in dem unlöslichen Rückstande.

Der Zweck des zweiten Versuches der Reihe war, festzustellen, ob die Methode der Wägung von Kupfersulfat in einem festschließend bedeckten Tiegel eine genaue war. Die Bestimmung wurde in jeder Hinsicht der von HAMPE angewandten Art des Verfahrens angepaßt, indem ein fest zugestöpseltes Wägerohr zum Aufbewahren des Salzes benutzt wurde. Das Ergebnis bestätigte hinreichend den vorigen Versuch. Für spätere Versuche wurde demgemäfs ein Tiegel benutzt, da das Verjagen von Schwefelsäuredämpfen bei hohen Wärmegraden weit besser in einem solchen Gefäße ausführbar ist; ein Unglücksfall verhinderte die genaue Bestimmung der Säure.

Für den dritten Versuch wurde eine weit gröfsere Menge von Substanz benutzt, während die Methode im wesentlichen die gleiche wie beim ersten Versuche war. Der grofse Tiegel von 150 ccm Innenraum, der für die Elektrolyse benutzt war, wurde nicht vorher mit Kupfer überzogen. Der Endpunkt der acidimetrischen Bestimmung wurde mit beiden Indikatoren, Phenolphthalein und Methylorange festgestellt, da der Farbenwechsel mit dem letzteren in Gegenwart einer so grofsen Menge an gelöster Substanz ziemlich ungenau ist. Die gefundene Menge von unlöslichem Rückstand im Natriumkarbonat betrug nur 0.0003 g; er enthielt keine Spur von Kupfer. Die Resultate zeigten, dafs wenig durch Benutzung gröfserer Substanzmengen zu gewinnen war, da die unvermeidlichen Fehler bei quantitativem Arbeiten nahezu im Verhältnis der Mengen an Material wuchsen. Mechanische Fehler sind heutzutage unwesentlich im Vergleich mit den konstanten, welche so manche Analysen begleiten. Es ist einleuchtend, dafs ein weit genaueres Resultat aus vier Zehntel Gramm eines wirklich wasserfreien Kupfersulfats erhalten werden konnte, als aus 400 g einer Substanz, die noch nahezu zwei Zehntel Procent an Wasser zurückhielt.

Unter Einrechnung der geringen Wassermenge, welche das Kupfersulfat zwischen  $255^\circ$  und  $365^\circ$  verlor, liefert die procentische Zusammensetzung des krystallisierten Salzes, wie sie die zweite

Analysenreihe ergibt, ein weit zufriedenstellenderes Gesamtergebnis als vorher:

Wasserverlust bei 255°	.....	= 35.960
Fernerer Wasserverlust bei 365°		= 0.108
Kupfer	.....	= 25.450
Schwefelsäure-Radikal	.....	= 38.436
Summe:		= 99.954

Obwohl bedeutend vervollkommenet, läßt die Analyse noch viel zu wünschen übrig. Sogar in Materialien, welche unter den beschriebenen Vorsichtsmafsregeln dargestellt worden, waren offenbar noch Spuren von Verunreinigungen vorhanden. Im letzten Versuch, zu dem eine grofse Substanzmenge verwandt war, zeigten sich einige wenige minimale Flecken, welche Arsen gewesen sein können, auf der blanken Oberfläche des elektrolytischen Kupfers, und Spuren einer bräunlichen Färbung wurden am positiven Pole bemerkt. Diese beiden Verunreinigungen waren so unendlich gering an Menge, dafs man billigerweise nicht erwarten konnte, sie hätten das Endresultat ernstlich beeinflusst. Aber der Gedanke, dafs sie an einem Teile des noch bestehenden Defizits schuld sein könnten, gab den Anlaß zur Ausführung einer noch sorgfältigeren Versuchsreihe. Die Daten und Ergebnisse der zweiten Reihe sind beigelegt:

#### Analyse von Kupfersulfat. — Zweite Reihe: Daten.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Angewandtes $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Angew. $\text{CuSO}_4$ (260°)	Gefunden. $\text{CuSO}_4$ (360°)	Gefunden. metallisch. Kupfer	Verbrauchtes Natriumkarbonat		Gefunden. Natrium- sulfat
					Methyl- orange	Phenol- phthalein	
	g	g	g	g	g	g	g
4	3.06006	1.9597	1.95637	0.77886	1.2993	—	1.7411
5	2.81840	1.8048	—	0.71740	—	—	—
6	7.50490	4.8064	4.79826	1.90973	3.1859	3.1865	4.2679

#### Zweite Reihe: Resultate.

Nummer des Versuchs	Wasser- verlust bei 260°	Weiterer Verlust bei 360°	Gesamt- procente an Wasser (360°)	Procente Kupfer	Procente an $\text{SO}_4$ durch $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Mittel)	Procente an $\text{SO}_4$ durch $\text{Na}_2\text{SO}_4$
4	35.959	0.109	36.068	25.452	38.439	38.444
5	35.964	—	—	25.454	—	—
6	35.957	0.108	36.065	25.446	38.435	38.424
Mittel	35.960	0.108	36.067	25.450	38.437	38.434

Analysenreihe ergibt, ein weit zufriedenstellenderes Gesamtergebnis als vorher:

Wasserverlust bei 255°	.....	= 35.960
Fernerer Wasserverlust bei 365°		= 0.108
Kupfer	.....	= 25.450
Schwefelsäure-Radikal	.....	= 38.436
Summe:		= 99.954

Obwohl bedeutend vervollkommenet, läßt die Analyse noch viel zu wünschen übrig. Sogar in Materialien, welche unter den beschriebenen Vorsichtsmafsregeln dargestellt worden, waren offenbar noch Spuren von Verunreinigungen vorhanden. Im letzten Versuch, zu dem eine grofse Substanzmenge verwandt war, zeigten sich einige wenige minimale Flecken, welche Arsen gewesen sein können, auf der blanken Oberfläche des elektrolytischen Kupfers, und Spuren einer bräunlichen Färbung wurden am positiven Pole bemerkt. Diese beiden Verunreinigungen waren so unendlich gering an Menge, dafs man billigerweise nicht erwarten konnte, sie hätten das Endresultat ernstlich beeinflusst. Aber der Gedanke, dafs sie an einem Teile des noch bestehenden Defizits schuld sein könnten, gab den Anlaß zur Ausführung einer noch sorgfältigeren Versuchsreihe. Die Daten und Ergebnisse der zweiten Reihe sind beigefügt:

#### Analyse von Kupfersulfat. — Zweite Reihe: Daten.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Angewandtes $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Angew. $\text{CuSO}_4$ (260°)	Gefunden. $\text{CuSO}_4$ (360°)	Gefunden. metallisch. Kupfer	Verbrauchtes Natriumkarbonat		Gefunden. Natrium- sulfat
					Methyl- orange	Phenol- phthalein	
	g	g	g	g	g	g	g
4	3.06006	1.9597	1.95637	0.77886	1.2993	—	1.7411
5	2.81840	1.8048	—	0.71740	—	—	—
6	7.50490	4.8064	4.79826	1.90973	3.1859	3.1865	4.2679

#### Zweite Reihe: Resultate.

Nummer des Versuchs	Wasser- verlust bei 260°	Weiterer Verlust bei 360°	Gesamt- procente an Wasser (360°)	Procente Kupfer	Procente an $\text{SO}_4$ durch $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Mittel)	Procente an $\text{SO}_4$ durch $\text{Na}_2\text{SO}_4$
4	35.959	0.109	36.068	25.452	38.439	38.444
5	35.964	—	—	25.454	—	—
6	35.957	0.108	36.065	25.446	38.435	38.424
Mittel	35.960	0.108	36.067	25.450	38.437	38.434

### Dritte Reihe.

Nur durch schrittweise Annäherung kann wirklich genaues quantitatives Arbeiten erreicht werden, und die ersten Versuchsreihen waren absolut notwendig zur Einübung und als Vorarbeiten für die vorliegenden Versuche. Diese Reihe hatte als Zweck nicht nur eine Untersuchung über die Wirkung gesteigerter Reinigung der Materialien, sondern sie sollten auch einen entscheidenden Beweis bringen, daß die Menge der im Kupfersulfat enthaltenen Säure unbeeinflusst durch die Vorgänge war, welche die Entwässerung des Salzes begleiten. Zu diesem Zwecke wurde die erste Probe nicht vollkommen entwässert, die zweite wurde nur auf  $250^{\circ}$  erhitzt, und die dritte wurde der vollen Hitze von  $365^{\circ}$  nach Hinzufügung von Schwefelsäure ausgesetzt. Da der in diesen Proben gefundene Procentgehalt an Säure sich innerhalb einer mäßigen Fehlergränze nicht unterschied, so ist der Beweis befriedigend.

Die neu hinzugekommenen Vorsichtsmafsregeln, welche bei der Darstellung der Materialien beobachtet wurden, sind schon an geeigneten Stellen erwähnt worden. Ausserdem wurden noch manche Verbesserungen in der Hantierung angewandt, zu zahlreich, um ausführlich beschrieben zu werden. Zum Beispiel wurde Phosphorpentoxyd als Trockenmittel im Exsiccator benützt, und unmittelbar nach dem Hineinsetzen eines heifsen Tiegels wurde die Luft mit einer guten Luftpumpe ausgesogen und durch eine Reihe von Trockenröhren wieder eingelassen. Diese Methode beugte natürlich durchaus der Absorption von Feuchtigkeit durch den Inhalt des Tiegels während des Erkaltens vor.

Beim neunten Versuch wurde ferner die Lösung des vollkommen neutralen Natriumsulfats in einen kleinen Kolben gespült, auf  $103^{\circ}$  erhitzt und vermittelst eines Stromes von reiner trockener Luft verdampft. Hierauf wurde das Sulfat in dem Kolben gelinde geglüht und gewogen und später in einem Platintiegel geschmolzen. Während dieser Vorgänge verlor das Kölbchen 0.00010 g, und das Natriumsulfat verlor 0.0003 g beim Schmelzen. Mit Ausnahme des kleinen Kolbens waren alle Apparate von Platin. Das im zweiten Versuch gebildete Natriumsulfat und das im dritten verbrauchte kohlen-saure Natrium wurden nicht bestimmt.

Der letzte Versuch der Reihe besafs nicht den gleichen Grad von Genauigkeit wie die anderen. Er ist nur hier mit eingeschlossen, weil dasselbe Präparat von Kupfersulfat bei seiner Ausführung benutzt wurde.

### Dritte Reihe.

Nur durch schrittweise Annäherung kann wirklich genaues quantitatives Arbeiten erreicht werden, und die ersten Versuchsreihen waren absolut notwendig zur Einübung und als Vorarbeiten für die vorliegenden Versuche. Diese Reihe hatte als Zweck nicht nur eine Untersuchung über die Wirkung gesteigerter Reinigung der Materialien, sondern sie sollten auch einen entscheidenden Beweis bringen, daß die Menge der im Kupfersulfat enthaltenen Säure unbeeinflusst durch die Vorgänge war, welche die Entwässerung des Salzes begleiten. Zu diesem Zwecke wurde die erste Probe nicht vollkommen entwässert, die zweite wurde nur auf  $250^{\circ}$  erhitzt, und die dritte wurde der vollen Hitze von  $365^{\circ}$  nach Hinzufügung von Schwefelsäure ausgesetzt. Da der in diesen Proben gefundene Procentgehalt an Säure sich innerhalb einer mäßigen Fehlergränze nicht unterschied, so ist der Beweis befriedigend.

Die neu hinzugekommenen Vorsichtsmafsregeln, welche bei der Darstellung der Materialien beobachtet wurden, sind schon an geeigneten Stellen erwähnt worden. Ausserdem wurden noch manche Verbesserungen in der Hantierung angewandt, zu zahlreich, um ausführlich beschrieben zu werden. Zum Beispiel wurde Phosphorpentoxyd als Trockenmittel im Exsiccator benützt, und unmittelbar nach dem Hineinsetzen eines heifsen Tiegels wurde die Luft mit einer guten Luftpumpe ausgesogen und durch eine Reihe von Trockenröhren wieder eingelassen. Diese Methode beugte natürlich durchaus der Absorption von Feuchtigkeit durch den Inhalt des Tiegels während des Erkaltens vor.

Beim neunten Versuch wurde ferner die Lösung des vollkommen neutralen Natriumsulfats in einen kleinen Kolben gespült, auf  $103^{\circ}$  erhitzt und vermittelst eines Stromes von reiner trockener Luft verdampft. Hierauf wurde das Sulfat in dem Kolben gelinde geglüht und gewogen und später in einem Platintiegel geschmolzen. Während dieser Vorgänge verlor das Kölbchen 0.00010 g, und das Natriumsulfat verlor 0.0003 g beim Schmelzen. Mit Ausnahme des kleinen Kolbens waren alle Apparate von Platin. Das im zweiten Versuch gebildete Natriumsulfat und das im dritten verbrauchte kohlensaure Natrium wurden nicht bestimmt.

Der letzte Versuch der Reihe besafs nicht den gleichen Grad von Genauigkeit wie die anderen. Er ist nur hier mit eingeschlossen, weil dasselbe Präparat von Kupfersulfat bei seiner Ausführung benutzt wurde.

Die Bestimmung der Schwefelsäure durch noch eine andere Methode war der Gegenstand dieses Versuchs. Schwefelsaures Baryum wurde aus einer kochenden Lösung von Kupfersulfat, die stark mit Salzsäure angesäuert war, ausgefällt. Nach dem Wägen wurde der vollkommen weisse Niederschlag wie gewöhnlich mit reinem Natriumkarbonat geschmolzen und die resultierende Schmelze vollkommen mit kochendem Wasser und verdünnter Natriumkarbonatlösung ausgelaugt. In dem Filtrat wurde das Chlor, welches ursprünglich als im Sulfat eingeschlossenes Baryumchlorid vorhanden gewesen war, in der üblichen Weise bestimmt. Spuren von Baryumsulfat und Chlorsilber müssen im Waschwasser gelöst gewesen sein, aber diese Fehler streben, sich gegenseitig auszugleichen, und deshalb wurde keine Korrektion für sie angebracht. Zum Schlusse wurde das Gewicht des Chlorbaryums, welches aus der gefundenen Chlormenge berechnet war, von dem Gewicht des Baryumsulfates abgezogen; und aus dem so erhaltenen korrigierten Gewicht wurde der Procentgehalt an Schwefelsäure im Kupfersulfat berechnet. Die erstaunliche Übereinstimmung dieses Versuches mit den übrigen mag nichts weiter sein als ein Zufall. Jedenfalls machen die Ungewissheit des Atomgewichtes vom Baryum wie auch die sehr unbefriedigende Beschaffenheit des Baryumsulfates eine Wiederholung des Versuches für den vorliegenden Zweck ziemlich wertlos; aber die Methode scheint von Wert zu sein und wird den Gegenstand einer späteren Untersuchung in diesem Laboratorium bilden. Es ist wohlbekannt, daß schwefelsaures Baryum grofse Neigung hat, allerlei Salze einzuschliessen, aber nur wenige Forscher scheinen berücksichtigt zu haben, daß die Einschließung der meisten Metallsulfate dahin wirkt, die erhaltene Menge des Niederschlages zu vermindern. Diese Thatsache wurde von Professor JANNASCH und dem Verfasser<sup>1</sup> im Jahre 1889 neu geprüft und könnte vielleicht auch von Einfluß sein auf einen Meinungswechsel zwischen OSTWALD<sup>2</sup> und KRÜSS<sup>3</sup>. Der Einschlufs von Chlorbaryum vermehrt natürlich die Menge des Niederschlages, wenn Schwefelsäure bestimmt werden soll, und vermindert sie, wenn Baryum zu bestimmen ist. Mit Sorgfalt läfst sich dieser letzte Fehler auf einen sehr geringen Betrag reduzieren, aber es ist zweifelhaft, ob er immer völlig vermieden worden ist. Nur eine

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* **39**. 321 (1889).

<sup>2</sup> *Lehrb. Allg. Chem.* **1**. 53.

<sup>3</sup> *Annalen.* **262**. 40.

Die Bestimmung der Schwefelsäure durch noch eine andere Methode war der Gegenstand dieses Versuchs. Schwefelsaures Baryum wurde aus einer kochenden Lösung von Kupfersulfat, die stark mit Salzsäure angesäuert war, ausgefällt. Nach dem Wägen wurde der vollkommen weisse Niederschlag wie gewöhnlich mit reinem Natriumkarbonat geschmolzen und die resultierende Schmelze vollkommen mit kochendem Wasser und verdünnter Natriumkarbonatlösung ausgelaugt. In dem Filtrat wurde das Chlor, welches ursprünglich als im Sulfat eingeschlossenes Baryumchlorid vorhanden gewesen war, in der üblichen Weise bestimmt. Spuren von Baryumsulfat und Chlorsilber müssen im Waschwasser gelöst gewesen sein, aber diese Fehler streben, sich gegenseitig auszugleichen, und deshalb wurde keine Korrektion für sie angebracht. Zum Schlusse wurde das Gewicht des Chlorbaryums, welches aus der gefundenen Chlormenge berechnet war, von dem Gewicht des Baryumsulfates abgezogen; und aus dem so erhaltenen korrigierten Gewicht wurde der Procentgehalt an Schwefelsäure im Kupfersulfat berechnet. Die erstaunliche Übereinstimmung dieses Versuches mit den übrigen mag nichts weiter sein als ein Zufall. Jedenfalls machen die Ungewissheit des Atomgewichtes vom Baryum wie auch die sehr unbefriedigende Beschaffenheit des Baryumsulfates eine Wiederholung des Versuches für den vorliegenden Zweck ziemlich wertlos; aber die Methode scheint von Wert zu sein und wird den Gegenstand einer späteren Untersuchung in diesem Laboratorium bilden. Es ist wohlbekannt, daß schwefelsaures Baryum grofse Neigung hat, allerlei Salze einzuschliessen, aber nur wenige Forscher scheinen berücksichtigt zu haben, daß die Einschließung der meisten Metallsulfate dahin wirkt, die erhaltene Menge des Niederschlages zu vermindern. Diese Thatsache wurde von Professor JANNASCH und dem Verfasser<sup>1</sup> im Jahre 1889 neu geprüft und könnte vielleicht auch von Einfluß sein auf einen Meinungswechsel zwischen OSTWALD<sup>2</sup> und KRÜSS<sup>3</sup>. Der Einschlufs von Chlorbaryum vermehrt natürlich die Menge des Niederschlages, wenn Schwefelsäure bestimmt werden soll, und vermindert sie, wenn Baryum zu bestimmen ist. Mit Sorgfalt läfst sich dieser letzte Fehler auf einen sehr geringen Betrag reduzieren, aber es ist zweifelhaft, ob er immer völlig vermieden worden ist. Nur eine

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* **39**. 321 (1889).

<sup>2</sup> *Lehrb. Allg. Chem.* **1**. 53.

<sup>3</sup> *Annalen.* **262**. 40.

Spur von Kupfer wurde in dem beim oben beschriebenen Versuch erhaltenen Niederschlage gefunden, ein Beweis, daß Kupferchlorid nicht in irgendwie wesentlicher Menge eingeschlossen wird.

Ungeachtet der Thatsache, daß die wichtigen Analysen der dritten Reihe weit sorgfältiger ausgeführt waren, als die der zweiten, war das Resultat nicht befriedigender, als vorher. Es war deshalb offenbar, daß ein Punkt erreicht war, über den hinaus eine weitere Reinigung unnötig war, und daß die Ursache des Widerspruches zu suchen war, nicht in zufälliger oder veränderlicher Verunreinigung, sondern vielleicht eher in irgend einer Eigentümlichkeit, welche auch dem reinsten Kupfersulfat zukommt.

Analyse von Kupfersulfat. — Dritte Reihe: Daten.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

No. des Versuchs	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ angewandt	Gefundenes $\text{CuSO}_4$	Gefundenes metallisches Cu	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , gefunden durch Methylorange	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , gefunden durch Phenolphthalein	Gefundenes Natriumsulfat
7	Gramm 2.88307	Gramm — (bei 260°)	Gramm 0.73380	Gramm 1.2242	Gramm 1.22435	Gramm 1.63994
8	3.62913	2.32373 (b. 370°+)	0.92344	1.5407	1.54080	—
9	5.81352	3.71680	1.47926	—	—	3.30658
	Angewandtes $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		Gef. Baryumsulfat (unkorr.)	Gefundenes Chlorsilber	Berechnetes Chlorbaryum	Korrigiertes Baryumsulfat
10	Gramm 3.1902		Gramm 2.9967	Gramm 0.0284	Gramm 0.0206	Gramm 2.9761

Dritte Reihe: Resultate.

Nummer des Versuchs	Wasser- verlust bei 260°	Wasser- verlust bei 370°+	Gefundenes Kupfer	$\text{SO}_4$ , gefunden aus $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Mittel)	$\text{SO}_4$ , gefunden aus $\text{Na}_2\text{SO}_4$
7	—	—	25.452	38.443	38.433
8	35.970	—	25.446	38.435	—
9	—	36.067	25.445	—	38.431
10					Aus Baryumsulfat 38.434
Mittel	35.970	36.067	25.448	38.439	38.433

Spur von Kupfer wurde in dem beim oben beschriebenen Versuch erhaltenen Niederschlage gefunden, ein Beweis, daß Kupferchlorid nicht in irgendwie wesentlicher Menge eingeschlossen wird.

Ungeachtet der Thatsache, daß die wichtigen Analysen der dritten Reihe weit sorgfältiger ausgeführt waren, als die der zweiten, war das Resultat nicht befriedigender, als vorher. Es war deshalb offenbar, daß ein Punkt erreicht war, über den hinaus eine weitere Reinigung unnötig war, und daß die Ursache des Widerspruches zu suchen war, nicht in zufälliger oder veränderlicher Verunreinigung, sondern vielleicht eher in irgend einer Eigentümlichkeit, welche auch dem reinsten Kupfersulfat zukommt.

Analyse von Kupfersulfat. — Dritte Reihe: Daten.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

No. des Versuchs	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ angewandt	Gefundenes $\text{CuSO}_4$	Gefundenes metallisches Cu	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , gefunden durch Methylorange	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , gefunden durch Phenolphthalein	Gefundenes Natriumsulfat
7	Gramm 2.88307	Gramm — (bei 260°)	Gramm 0.73380	Gramm 1.2242	Gramm 1.22435	Gramm 1.63994
8	3.62913	2.32373 (b. 370°+)	0.92344	1.5407	1.54080	—
9	5.81352	3.71680	1.47926	—	—	3.30658
	Angewandtes $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		Gef. Baryumsulfat (unkorr.)	Gefundenes Chlorsilber	Berechnetes Chlorbaryum	Korrigiertes Baryumsulfat
10	Gramm 3.1902		Gramm 2.9967	Gramm 0.0284	Gramm 0.0206	Gramm 2.9761

Dritte Reihe: Resultate.

Nummer des Versuchs	Wasser- verlust bei 260°	Wasser- verlust bei 370°+	Gefundenes Kupfer	$\text{SO}_4$ , gefunden aus $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Mittel)	$\text{SO}_4$ , gefunden aus $\text{Na}_2\text{SO}_4$
7	—	—	25.452	38.443	38.433
8	35.970	—	25.446	38.435	—
9	—	36.067	25.445	—	38.431
10					Aus Baryumsulfat 38.434
Mittel	35.970	36.067	25.448	38.439	38.433

Procentische Zusammensetzung des Kupfersulfats.

	Zweite Reihe	Dritte Reihe	Theoretisch	
			Cu = 63.60	Cu = 63.33
Wasser	36.068	36.067	36.0695	36.109
Kupfer	25.450	25.448	25.4665	25.385
SO <sub>4</sub>	38.436	38.436	38.464	38.506
	99.954	99.951	100.000	100.000

Über die Ursache des Defizits in der Analyse.

Es war durch kein Mittel leicht, der Ursache des Verschwindens von weniger als ein Zweitausendstel des Materials bis zu seiner wahren Quelle nachzuspüren.

Die bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen den Procentgehalten an Wasser, die in den ersten drei Spalten der Zahlen unmittelbar oben angegeben sind, liefs natürlich die Möglichkeit eines Verlustes an Kupfer und Schwefelsäure während der Elektrolyse wahrscheinlich erscheinen; und es wurde eine wichtige Aufgabe, diesen Punkt zu untersuchen.

Demgemäfs wurden abgewogene Mengen einer verdünnten Lösung von reiner Schwefelsäure mit gewogenen Mengen von Natriumkarbonat titriert.

Andere Mengen derselben Lösung, welche abwechselnd mit den vorhergehenden abgewogen waren, wurden nun auf dem Wasserbade mit geringen Mengen von Kupfernitrat nach wiederholtem Zusatz von Wasser verdampft. Das Kupfersulfat, das sich durch diese Behandlungsweise gebildet hatte, wurde völlig durch Elektrolyse zersetzt, und die zurückbleibende Schwefelsäure wurde genau in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Der Vergleich der Säurelösung vor und nach der Elektrolyse ist im stande, auf einmal zu zeigen, ob irgend welche Schwefelsäure mechanisch oder chemisch während des Processes verloren gegangen war. Wenn irgend welche Salpetersäure im zweiten Falle durch die Schwefelsäure zurückgehalten gewesen wäre, so hätte sie einer Zersetzung während der Elektrolyse nicht entgehen können.

Procentische Zusammensetzung des Kupfersulfats.

	Zweite Reihe	Dritte Reihe	Theoretisch	
			Cu = 63.60	Cu = 63.33
Wasser	36.068	36.067	36.0695	36.109
Kupfer	25.450	25.448	25.4665	25.385
SO <sub>4</sub>	38.436	38.436	38.464	38.506
	99.954	99.951	100.000	100.000

Über die Ursache des Defizits in der Analyse.

Es war durch kein Mittel leicht, der Ursache des Verschwindens von weniger als ein Zweitausendstel des Materials bis zu seiner wahren Quelle nachzuspüren.

Die bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen den Procentgehalten an Wasser, die in den ersten drei Spalten der Zahlen unmittelbar oben angegeben sind, liefs natürlich die Möglichkeit eines Verlustes an Kupfer und Schwefelsäure während der Elektrolyse wahrscheinlich erscheinen; und es wurde eine wichtige Aufgabe, diesen Punkt zu untersuchen.

Demgemäfs wurden abgewogene Mengen einer verdünnten Lösung von reiner Schwefelsäure mit gewogenen Mengen von Natriumkarbonat titriert.

Andere Mengen derselben Lösung, welche abwechselnd mit den vorhergehenden abgewogen waren, wurden nun auf dem Wasserbade mit geringen Mengen von Kupfernitrat nach wiederholtem Zusatz von Wasser verdampft. Das Kupfersulfat, das sich durch diese Behandlungsweise gebildet hatte, wurde völlig durch Elektrolyse zersetzt, und die zurückbleibende Schwefelsäure wurde genau in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Der Vergleich der Säurelösung vor und nach der Elektrolyse ist im stande, auf einmal zu zeigen, ob irgend welche Schwefelsäure mechanisch oder chemisch während des Processes verloren gegangen war. Wenn irgend welche Salpetersäure im zweiten Falle durch die Schwefelsäure zurückgehalten gewesen wäre, so hätte sie einer Zersetzung während der Elektrolyse nicht entgehen können.

Folgendes sind die Resultate:

Stärke der Schwefelsäure vor der Elektrolyse.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Angewandte Lösung	Verbrauchtes $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ für 10.000 g Lösung
	Gramm	Gramm	Gramm
11	5.5932	1.0175	1.81917
12	11.4175	2.0768	1.81896
		Mittel	1.81906

Stärke der Schwefelsäure nach der Elektrolyse.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Angewandte Lösung	Verbrauchtes $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ für 10.000 g Lösung
	Gramm	Gramm	Gramm
13	16.8214	3.0592	1.81865
14	5.5612	1.0115	1.81886
		Mittel	1.81876
Unterschied zwischen den Mitteln			0.0003

Beobachtete Ungenauigkeiten bewirkten, daß die ersten Versuche einer jeden der zwei Gruppen zu hoch, beziehungsweise zu niedrig ausfielen; man sieht, daß die zweiten Versuche nahezu identische Resultate lieferten. In Anbetracht des vermehrten Umfüllens und Handhabens, das bei der zweiten Gruppe nötig war, scheint die Schlusfolgerung berechtigt zu sein, daß wenig oder gar keine Schwefelsäure während der Elektrolyse verloren ging.

Zum Zwecke, gleiche Verhältnisse in Hinsicht auf das Kupfer klar zu legen, wurde eine ähnliche Methode angewandt. Gewogene Mengen von elektrolytischem Kupfer wurden in reiner Salpetersäure in einem Kolben gelöst, der mit Kugelhöhen zur Kondensation der verspritzenden Tröpfchen versehen war. Dann wurde das Kupfernitrat mit einem Überschuß von Schwefelsäure auf dem Wasserbade verdampft, und das Kupfersulfat wurde wie gewöhnlich elektrolytisch zersetzt.

Folgendes sind die Resultate:

Stärke der Schwefelsäure vor der Elektrolyse.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Angewandte Lösung	Verbrauchtes $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ für 10.000 g Lösung
	Gramm	Gramm	Gramm
11	5.5932	1.0175	1.81917
12	11.4175	2.0768	1.81896
		Mittel	1.81906

Stärke der Schwefelsäure nach der Elektrolyse.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Angewandte Lösung	Verbrauchtes $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ für 10.000 g Lösung
	Gramm	Gramm	Gramm
13	16.8214	3.0592	1.81865
14	5.5612	1.0115	1.81886
		Mittel	1.81876
Unterschied zwischen den Mitteln			0.0003

Beobachtete Ungenauigkeiten bewirkten, daß die ersten Versuche einer jeden der zwei Gruppen zu hoch, beziehungsweise zu niedrig ausfielen; man sieht, daß die zweiten Versuche nahezu identische Resultate lieferten. In Anbetracht des vermehrten Umfüllens und Handhabens, das bei der zweiten Gruppe nötig war, scheint die Schlusfolgerung berechtigt zu sein, daß wenig oder gar keine Schwefelsäure während der Elektrolyse verloren ging.

Zum Zwecke, gleiche Verhältnisse in Hinsicht auf das Kupfer klar zu legen, wurde eine ähnliche Methode angewandt. Gewogene Mengen von elektrolytischem Kupfer wurden in reiner Salpetersäure in einem Kolben gelöst, der mit Kugelhöhen zur Kondensation der verspritzenden Tröpfchen versehen war. Dann wurde das Kupfernitrat mit einem Überschuß von Schwefelsäure auf dem Wasserbade verdampft, und das Kupfersulfat wurde wie gewöhnlich elektrolytisch zersetzt.

### Elektrolyse des Kupfers.

Nummer des Versuchs	Abgewogenes Kupfer	Gefundenes Kupfer	Verlust an Metall
	Gramm	Gramm	Gramm
15	1.24156	1.24139	0.00017
16	1.00613	1.00600	0.00013

Hier wurde die Operation weit sorgsamer durchgeführt, als bei einer einfachen Elektrolyse, so daß es schwer zu entscheiden ist, wobei der geringe Verlust stattfand. Bei einem anderen Versuche (No. 17) wurden Kupfer sowohl wie Schwefelsäure vorher und nachher gewogen, aber die experimentellen Operationen waren derart doppelt verwickelt, daß die Bestimmung nur von recht zweifelhaftem Werte war. Das Resultat war übrigens nicht wesentlich von den anderen verschieden. Die bezeichnenden unter den Daten sind an einer anderen Stelle gebracht.<sup>1</sup>

Im Laufe dieser Versuche wurde gefunden, daß eine zusammenhängende und glänzende Kupferhaut gefahrlos durch Dekantatio gewaschen werden kann, wenn Schwefelsäure allein zugegen ist. In der That war diese Methode während der meisten der vorhergehenden Bestimmungen angewendet, um vollständiges Ansammeln der Säure zu sichern, und nur in einem Falle (Versuch 7) wurde etwa ein Zwanzigstel Milligramm an Kupfer in dem Filtrate gefunden. In diesem Falle wurde die Menge zu der größeren Quantität hinzugerechnet, und die Summe ist in der Tabelle angeführt. Ferrocyankalium diente als Reagens zu den kolorimetrischen Proben.

Unter Hinzufügung des Verlustes an Kupfer und Säure, wie er oben zum Nachweis eines wirklichen Verlustes während der Elektrolyse gefunden wurde, würde die Zusammensetzung des Kupfersulfats sein:

	Unkorrigiert	Korrigiert
Wasser .....	36.067	36.067
Kupfer .....	25.449	25.452
SO <sub>4</sub> .....	38.435	38.442
	<u>99.951</u>	<u>99.961</u>

<sup>1</sup> S. S. 181.

### Elektrolyse des Kupfers.

Nummer des Versuchs	Abgewogenes Kupfer	Gefundenes Kupfer	Verlust an Metall
	Gramm	Gramm	Gramm
15	1.24156	1.24139	0.00017
16	1.00613	1.00600	0.00013

Hier wurde die Operation weit sorgsamer durchgeführt, als bei einer einfachen Elektrolyse, so daß es schwer zu entscheiden ist, wobei der geringe Verlust stattfand. Bei einem anderen Versuche (No. 17) wurden Kupfer sowohl wie Schwefelsäure vorher und nachher gewogen, aber die experimentellen Operationen waren derart doppelt verwickelt, daß die Bestimmung nur von recht zweifelhaftem Werte war. Das Resultat war übrigens nicht wesentlich von den anderen verschieden. Die bezeichnenden unter den Daten sind an einer anderen Stelle gebracht.<sup>1</sup>

Im Laufe dieser Versuche wurde gefunden, daß eine zusammenhängende und glänzende Kupferhaut gefahrlos durch Dekantatio gewaschen werden kann, wenn Schwefelsäure allein zugegen ist. In der That war diese Methode während der meisten der vorhergehenden Bestimmungen angewendet, um vollständiges Ansammeln der Säure zu sichern, und nur in einem Falle (Versuch 7) wurde etwa ein Zwanzigstel Milligramm an Kupfer in dem Filtrate gefunden. In diesem Falle wurde die Menge zu der größeren Quantität hinzugerechnet, und die Summe ist in der Tabelle angeführt. Ferrocyankalium diente als Reagens zu den kolorimetrischen Proben.

Unter Hinzufügung des Verlustes an Kupfer und Säure, wie er oben zum Nachweis eines wirklichen Verlustes während der Elektrolyse gefunden wurde, würde die Zusammensetzung des Kupfersulfats sein:

	Unkorrigiert	Korrigiert
Wasser .....	36.067	36.067
Kupfer .....	25.449	25.452
SO <sub>4</sub> .....	38.435	38.442
	<u>99.951</u>	<u>99.961</u>

<sup>1</sup> S. S. 181.

Das heisst so viel, dass der unzweifelhaft zu hoch berechnete Wert für diese Korrektur sich nur auf ein Fünftel des Defizits belaufen würde, für das man eine Erklärung sucht. Die Korrektur ist zum wenigsten sehr zweifelhaft, und sie ist bei der schliesslichen Schlussfolgerung über das Atomgewicht nicht in Rechnung gebracht. Ihre Berechnung würde keinen wesentlichen Unterschied im Endresultat hervorrufen, würde aber wohl die einzelnen Abweichungen weit weniger deutlich hervortreten lassen.

Die einzig mögliche Auslegung des Defizits lag nun in der Annahme, dass Kupfersulfat noch bei 360° eine flüchtige Verunreinigung zurückhält. Eine solche Menge irgend eines nicht flüchtigen Fremdkörpers würde das Gewicht des Natriumsulfats, das man am Schlusse der Analyse findet, um etwa acht Hundertstel eines Procentes erhöht haben, eine viel zu grosse Menge, um einer Auffindung zu entgehen. Ausserdem wurde schon gezeigt, dass eine solche Fehlerquelle unwahrscheinlich ist.

Nachdem es experimentell bewiesen war, dass Kupfersulfat nicht die Tendenz hat, schwefelsaures Ammon bei 370° zurückzuhalten, wurde die Voraussetzung des Einschlusses einer geringen Wassermenge der letzte Anhaltspunkt. Auf den ersten Blick erscheint es unwahrscheinlich, dass irgend ein Körper merkliche Mengen von Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure zurückgehalten haben könne, wenn er so heftig erhitzt worden ist. Doch es muss daran erinnert werden, dass bei dieser Temperatur die Säure dissoziiert ist, und Wasser thatsächlich in den Dämpfen vorhanden ist. Ich hoffte, dass Schwefeltrioxyd wirksamer als entwässerndes Mittel sein würde, aber ein einziger Versuch (No. 18) bewies, dass Kupfersulfat sogar bei 300° mehr Affinität zum Wasser besaß, als das Schwefeltrioxyd. 2.3787 g (im leeren Raum) Kupfersulfat verloren 0.8554 g an Gewicht beim Erhitzen auf etwa 300° in einer Glasröhre in einem Strom von trockener Luft. Nach fortgesetzter Anwendung von Hitze in einer Atmosphäre, welche mit Schwefelsäure-Anhydrid aus Nordhäuser Säure beladen war, konnte man keine wesentliche Gewichtsänderung bemerken. Der Apparat war ziemlich kompliziert, um Kautschuk-Verbindungen zu vermeiden, jedoch ist eine Beschreibung desselben überflüssig. Der Gesamtverlust betrug 35.962 Procent des angewandten Gewichtes.

Einige Versuche bewiesen, dass Kupfersulfat zwischen 360° und 400° nicht wesentlich an Gewicht verliert. Zum Beispiel (No. 19 oder 23) wogen 1.28563 g der bei ersterer Temperatur getrockneten

Das heisst so viel, dass der unzweifelhaft zu hoch berechnete Wert für diese Korrektur sich nur auf ein Fünftel des Defizits belaufen würde, für das man eine Erklärung sucht. Die Korrektur ist zum wenigsten sehr zweifelhaft, und sie ist bei der schliesslichen Schlussfolgerung über das Atomgewicht nicht in Rechnung gebracht. Ihre Berechnung würde keinen wesentlichen Unterschied im Endresultat hervorrufen, würde aber wohl die einzelnen Abweichungen weit weniger deutlich hervortreten lassen.

Die einzig mögliche Auslegung des Defizits lag nun in der Annahme, dass Kupfersulfat noch bei 360° eine flüchtige Verunreinigung zurückhält. Eine solche Menge irgend eines nicht flüchtigen Fremdkörpers würde das Gewicht des Natriumsulfats, das man am Schlusse der Analyse findet, um etwa acht Hundertstel eines Procentes erhöht haben, eine viel zu grosse Menge, um einer Auffindung zu entgehen. Ausserdem wurde schon gezeigt, dass eine solche Fehlerquelle unwahrscheinlich ist.

Nachdem es experimentell bewiesen war, dass Kupfersulfat nicht die Tendenz hat, schwefelsaures Ammon bei 370° zurückzuhalten, wurde die Voraussetzung des Einschlusses einer geringen Wassermenge der letzte Anhaltspunkt. Auf den ersten Blick erscheint es unwahrscheinlich, dass irgend ein Körper merkliche Mengen von Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure zurückgehalten haben könne, wenn er so heftig erhitzt worden ist. Doch es muss daran erinnert werden, dass bei dieser Temperatur die Säure dissoziiert ist, und Wasser thatsächlich in den Dämpfen vorhanden ist. Ich hoffte, dass Schwefeltrioxyd wirksamer als entwässerndes Mittel sein würde, aber ein einziger Versuch (No. 18) bewies, dass Kupfersulfat sogar bei 300° mehr Affinität zum Wasser besaß, als das Schwefeltrioxyd. 2.3787 g (im leeren Raum) Kupfersulfat verloren 0.8554 g an Gewicht beim Erhitzen auf etwa 300° in einer Glasröhre in einem Strom von trockener Luft. Nach fortgesetzter Anwendung von Hitze in einer Atmosphäre, welche mit Schwefelsäure-Anhydrid aus Nordhäuser Säure beladen war, konnte man keine wesentliche Gewichtsänderung bemerken. Der Apparat war ziemlich kompliziert, um Kautschuk-Verbindungen zu vermeiden, jedoch ist eine Beschreibung desselben überflüssig. Der Gesamtverlust betrug 35.962 Procent des angewandten Gewichtes.

Einige Versuche bewiesen, dass Kupfersulfat zwischen 360° und 400° nicht wesentlich an Gewicht verliert. Zum Beispiel (No. 19 oder 23) wogen 1.28563 g der bei ersterer Temperatur getrockneten

Substanz 1.28558 g nach zehnstündigem Erhitzen auf 400°. Bei der Temperatur der dunklen Rotglut zersetzt sich das Salz langsam.

Wenn der Gewichtsverlust während der Zersetzung sich mit dem Defizit an Schwefelsäure im Rückstande vergleichen liefse, so ist es klar, daß ein indirektes Mittel vorhanden war, einen möglichen gleichzeitigen Wasserverlust zu entdecken. Ein solch umständlicher Weg schien der einzige zu sein, der für den vorliegenden Zweck offen lag.

In der Versuchsreihe, die in der untigen Tabelle zusammengestellt ist, wurde reines Kupfersulfat in der gewöhnlichen Weise auf 250° erhitzt und dann nach Hinzufügung von Schwefelsäure auf 400°, bis das Salz gewichtskonstant wurde. Dann wurde die Hitze auf dunkle Rotglut gesteigert, und nach dem Erkalten wurde der Gewichtsverlust bestimmt. Nach dem Lösen des Rückstandes in Wasser setzte sich natürlich eine geringe Menge basischen Salzes ab. Da das Filtrat augenscheinlich ganz neutral war, so ist es klar, daß die Menge von Schwefelsäure, welche genau nötig war, diesen Niederschlag zu lösen, gerade dem abgetriebenen Anhydrid entsprechen mußte.

Nach dem Stehen während einer beträchtlichen Zeit wurde das basische Salz sorgfältig abfiltriert, und eine gemessene Menge einer  $\frac{1}{20}$  Normalsäure wurde zu seiner Lösung angewandt. Der beim Glühen benutzte Tiegel wurde ebenfalls mit einer abgemessenen Menge Säure gewaschen. Die klaren Lösungen wurden vereinigt, und der Überschuss an Säure durch Natronlauge und Methylorange bestimmt. Da der Gewichtsverlust beim Glühen merklich größer war, als die Menge von Anhydrid, welche der zur Lösung des basischen Salzes nötigen Menge Schwefelsäure entsprach, mußte irgend etwas außer Schwefeltrioxyd durch die Hitze verjagt worden sein.

Die letzte Spalte der Tabelle enthält den Unterschied zwischen dem Gewichtsverlust des Kupfersulfats und der Menge Schwefelsäureanhydrid, welche zur Lösung des basischen Salzes verbraucht wurde, ausgedrückt in Procenten der ursprünglichen krystallisierten Verbindung. Die Differenz stellt wahrscheinlich eine geringe Menge Wasser dar, welches sogar bei 400° zurückgehalten wurde. Die Resultate zeigten eine sehr bemerkliche Abweichung und erschienen auf den ersten Blick ziemlich unbefriedigend. Die ersten zwei Versuche stimmten gut miteinander überein und waren augenscheinlich sehr vertrauenswert. Andererseits war im dritten Versuch die Menge des basischen Salzes so groß, daß es der Genauigkeit des Resultats

Substanz 1.28558 g nach zehnstündigem Erhitzen auf 400°. Bei der Temperatur der dunklen Rotglut zersetzt sich das Salz langsam.

Wenn der Gewichtsverlust während der Zersetzung sich mit dem Defizit an Schwefelsäure im Rückstande vergleichen liefse, so ist es klar, daß ein indirektes Mittel vorhanden war, einen möglichen gleichzeitigen Wasserverlust zu entdecken. Ein solch umständlicher Weg schien der einzige zu sein, der für den vorliegenden Zweck offen lag.

In der Versuchsreihe, die in der untigen Tabelle zusammengestellt ist, wurde reines Kupfersulfat in der gewöhnlichen Weise auf 250° erhitzt und dann nach Hinzufügung von Schwefelsäure auf 400°, bis das Salz gewichtskonstant wurde. Dann wurde die Hitze auf dunkle Rotglut gesteigert, und nach dem Erkalten wurde der Gewichtsverlust bestimmt. Nach dem Lösen des Rückstandes in Wasser setzte sich natürlich eine geringe Menge basischen Salzes ab. Da das Filtrat augenscheinlich ganz neutral war, so ist es klar, daß die Menge von Schwefelsäure, welche genau nötig war, diesen Niederschlag zu lösen, gerade dem abgetriebenen Anhydrid entsprechen mußte.

Nach dem Stehen während einer beträchtlichen Zeit wurde das basische Salz sorgfältig abfiltriert, und eine gemessene Menge einer  $\frac{1}{20}$  Normalsäure wurde zu seiner Lösung angewandt. Der beim Glühen benutzte Tiegel wurde ebenfalls mit einer abgemessenen Menge Säure gewaschen. Die klaren Lösungen wurden vereinigt, und der Überschuss an Säure durch Natronlauge und Methylorange bestimmt. Da der Gewichtsverlust beim Glühen merklich größer war, als die Menge von Anhydrid, welche der zur Lösung des basischen Salzes nötigen Menge Schwefelsäure entsprach, mußte irgend etwas außer Schwefeltrioxyd durch die Hitze verjagt worden sein.

Die letzte Spalte der Tabelle enthält den Unterschied zwischen dem Gewichtsverlust des Kupfersulfats und der Menge Schwefelsäureanhydrid, welche zur Lösung des basischen Salzes verbraucht wurde, ausgedrückt in Procenten der ursprünglichen krystallisierten Verbindung. Die Differenz stellt wahrscheinlich eine geringe Menge Wasser dar, welches sogar bei 400° zurückgehalten wurde. Die Resultate zeigten eine sehr bemerkliche Abweichung und erschienen auf den ersten Blick ziemlich unbefriedigend. Die ersten zwei Versuche stimmten gut miteinander überein und waren augenscheinlich sehr vertrauenswert. Andererseits war im dritten Versuch die Menge des basischen Salzes so groß, daß es der Genauigkeit des Resultats

bedeutend Eintrag thut. Im Versuch 23 war der Gewichtsverlust nach dem Glühen so sehr beträchtlich, indem er etwa drei Procent des Schwefelsäureanhydrids betrug, daß der Versuch außer acht gelassen wurde. Nach einem solchen Mißerfolg war es begreiflich, daß die nächste Probe nicht genug erhitzt worden war. Das Resultat ist daher wahrscheinlich zu niedrig. Der letzte Versuch wurde sorgfältiger reguliert und ist zuverlässiger. In diesem Falle wurde das Kupfersulfat während einer Stunde auf eine sehr dunkle Rotglut erhitzt.

### Wirkung der Hitze auf Kupfersulfat.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Gewicht von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gewicht von $\text{CuSO}_4$ (260°)	Gewicht von $\text{CuSO}_4$ (400°)	Gewicht nach dem Erhitzen zu dunkler Rotglut	Verlust zwischen 400° und Rotglut	Für basisches Salz verbrauchte $\frac{1}{20}$ Normal- $\text{H}_2\text{SO}_4$		Zuvor unekl. Procente von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
						unkorrigiert	korrigiert <sup>1</sup>	
	g	g	g	g	mg	ccm	ccm	
20	—	1.5822	1.57945	1.57325	6.2	2.65	2.55 <sup>1</sup>	0.044
21	2.71828	1.7413	1.73836	1.73130	7.06	2.95	2.85 <sup>1</sup>	0.050
22	4.7325	—	3.0258	2.9928	33.0	16.36	[15.86?] <sup>1</sup>	[0.030?]
23	2.01084	1.2880	1.2856	1.2504	35.2	—	—	—
24	7.211	—	4.6075	4.6055	2.0	0.33	0.32 <sup>1</sup>	0.019
25	3.979	—	2.5443	2.5403	4.0	0.93	0.90 <sup>1</sup>	0.055
Gesamtmittel								0.040
Mittel ohne 22								0.042

Die Filtrate von Niederschlägen des basischen Salzes liefen auch bei langem Stehen keine weitere feste Substanz fallen. Das von der letzten Bestimmung wurde sehr deutlich durch Hinzufügung eines Milligramms Schwefelsäure sauer gegen Methylorange gemacht, trotz der Schwierigkeit bei Erkennung des Farbenwechsels in Gegenwart des blauen Kupfersulfats. Diese Reaktionen zeigen an, daß das Filtrat vollkommen normal war.

Um die Genauigkeit der Methode noch entscheidender zu beweisen, wurde der folgende Weg eingeschlagen. Zu neutralen Lösungen von Kupfersulfat — sie waren dargestellt entweder aus den reinsten Krystallen, oder durch langes Stehen von „chemisch reinem“ Material nach Neutralisation der Spur von Säure in demselben — wurden geringe abgemessene Mengen einer Normal-Natronlauge

<sup>1</sup> S. S. 178, Versuche 26—37.

bedeutend Eintrag thut. Im Versuch 23 war der Gewichtsverlust nach dem Glühen so sehr beträchtlich, indem er etwa drei Procent des Schwefelsäureanhydrids betrug, daß der Versuch außer acht gelassen wurde. Nach einem solchen Mißerfolg war es begreiflich, daß die nächste Probe nicht genug erhitzt worden war. Das Resultat ist daher wahrscheinlich zu niedrig. Der letzte Versuch wurde sorgfältiger reguliert und ist zuverlässiger. In diesem Falle wurde das Kupfersulfat während einer Stunde auf eine sehr dunkle Rotglut erhitzt.

### Wirkung der Hitze auf Kupfersulfat.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Gewicht von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gewicht von $\text{CuSO}_4$ (260°)	Gewicht von $\text{CuSO}_4$ (400°)	Gewicht nach dem Erhitzen zu dunkler Rotglut	Verlust zwischen 400° und Rotglut	Für basisches Salz verbrauchte $\frac{1}{20}$ Normal- $\text{H}_2\text{SO}_4$		Zuvor unekl. Procente von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
						unkorrigiert	korrigiert <sup>1</sup>	
	g	g	g	g	mg	ccm	ccm	
20	—	1.5822	1.57945	1.57325	6.2	2.65	2.55 <sup>1</sup>	0.044
21	2.71828	1.7413	1.73836	1.73130	7.06	2.95	2.85 <sup>1</sup>	0.050
22	4.7325	—	3.0258	2.9928	33.0	16.36	[15.86?] <sup>1</sup>	[0.030?]
23	2.01084	1.2880	1.2856	1.2504	35.2	—	—	—
24	7.211	—	4.6075	4.6055	2.0	0.33	0.32 <sup>1</sup>	0.019
25	3.979	—	2.5443	2.5403	4.0	0.93	0.90 <sup>1</sup>	0.055
Gesamtmittel								0.040
Mittel ohne 22								0.042

Die Filtrate von Niederschlägen des basischen Salzes liefen auch bei langem Stehen keine weitere feste Substanz fallen. Das von der letzten Bestimmung wurde sehr deutlich durch Hinzufügung eines Milligramms Schwefelsäure sauer gegen Methylorange gemacht, trotz der Schwierigkeit bei Erkennung des Farbenwechsels in Gegenwart des blauen Kupfersulfats. Diese Reaktionen zeigen an, daß das Filtrat vollkommen normal war.

Um die Genauigkeit der Methode noch entscheidender zu beweisen, wurde der folgende Weg eingeschlagen. Zu neutralen Lösungen von Kupfersulfat — sie waren dargestellt entweder aus den reinsten Krystallen, oder durch langes Stehen von „chemisch reinem“ Material nach Neutralisation der Spur von Säure in demselben — wurden geringe abgemessene Mengen einer Normal-Natronlauge

<sup>1</sup> S. S. 178, Versuche 26—37.

hinzugefügt. Nach einiger Zeit wurde der Niederschlag abfiltriert und in Normalschwefelsäure gelöst, genau als wenn er durch Verjagung der Säure durch Hitze erhalten worden wäre.

### Prüfung der Methode.

#### Fällung und Lösung von basischem Kupfersulfat.

Nummer des Versuchs	Konzentration der Lösung	Zeit zwischen Fällen und Filtrieren	Verbrauchte $\frac{1}{20}$ Normal-NaOH	Verbrauchte $\frac{1}{20}$ Normal- $H_2SO_4$	Faktor = $\frac{\text{ccm NaOH}}{\text{ccm } H_2SO_4}$
			ccm	ccm	
26	Stark	10 Minuten	3.00	2.85	1.05
27	Stark	90 "	3.00	2.94	1.02
28	Mittel	15 Stunden	3.00	3.14	0.95
29	Verdünnt	1 Stunde	6.00	6.24	0.96
30	"	90 Minuten	6.00	6.27	0.95
31	"	" "	3.00	3.12	0.96
32	"	" "	3.00	3.14	0.95
33	"	" "	3.00	3.03	0.99
Mittel aus den Versuchen 28—33					0.96

Es ist daher erwiesen, daß das basische Salz aus verdünnten Lösungen in verhältnismäßig kurzer Zeit vollständig gefällt wird. Selbst unter den ungünstigsten Bedingungen wurde kein Defizit beobachtet, dessen Wert sich dem in Versuch 25 angegebenen Befund genähert hätte. Eine andere Versuchsreihe (Versuche 34—37), welche mit sehr verdünnten Lösungen, ohne zu filtrieren, angestellt wurde, ergab Werte für den Faktor, welche je 0.97, 0.98, 0.95 und 0.98 betrugen; das Mittel ist 0.97, nicht wesentlich abweichend von dem oben gefundenen. Der erstere Wert für den Faktor wurde zur Korrektur der Resultate aus den Versuchen 20—25 benutzt. Die angewandte Korrektur ist außerordentlich gering außer in Versuch 22, wo die Berechnung des vollen Wertes für den Faktor eine viel zu hohe Größe ist von zweifelhaftem Werte. Deshalb ist es besser, diesen Versuch bei Berechnung des endgültigen Mittels auszuschneiden.

Eine einzige Möglichkeit ist bei diesen Kontrollversuchen nicht berücksichtigt worden, nämlich die Bildung einer Kuproverbindung und ihr Gelöstsein in dem Kuprisalz. Die Bildung eines Kuprosalzes durch mäßiges Glühen von Kupfersulfat an der Luft ist sehr unwahrscheinlich; aber aus Besorgnis, daß eine solche Reaktion

hinzugefügt. Nach einiger Zeit wurde der Niederschlag abfiltriert und in Normalschwefelsäure gelöst, genau als wenn er durch Verjagung der Säure durch Hitze erhalten worden wäre.

### Prüfung der Methode.

#### Fällung und Lösung von basischem Kupfersulfat.

Nummer des Versuchs	Konzentration der Lösung	Zeit zwischen Fällen und Filtrieren	Verbrauchte $\frac{1}{20}$ Normal-NaOH	Verbrauchte $\frac{1}{20}$ Normal- $H_2SO_4$	Faktor = $\frac{\text{ccm NaOH}}{\text{ccm } H_2SO_4}$
			ccm	ccm	
26	Stark	10 Minuten	3.00	2.85	1.05
27	Stark	90 "	3.00	2.94	1.02
28	Mittel	15 Stunden	3.00	3.14	0.95
29	Verdünnt	1 Stunde	6.00	6.24	0.96
30	"	90 Minuten	6.00	6.27	0.95
31	"	" "	3.00	3.12	0.96
32	"	" "	3.00	3.14	0.95
33	"	" "	3.00	3.03	0.99
Mittel aus den Versuchen 28—33					0.96

Es ist daher erwiesen, daß das basische Salz aus verdünnten Lösungen in verhältnismäßig kurzer Zeit vollständig gefällt wird. Selbst unter den ungünstigsten Bedingungen wurde kein Defizit beobachtet, dessen Wert sich dem in Versuch 25 angegebenen Befund genähert hätte. Eine andere Versuchsreihe (Versuche 34—37), welche mit sehr verdünnten Lösungen, ohne zu filtrieren, angestellt wurde, ergab Werte für den Faktor, welche je 0.97, 0.98, 0.95 und 0.98 betrugen; das Mittel ist 0.97, nicht wesentlich abweichend von dem oben gefundenen. Der erstere Wert für den Faktor wurde zur Korrektur der Resultate aus den Versuchen 20—25 benutzt. Die angewandte Korrektur ist außerordentlich gering außer in Versuch 22, wo die Berechnung des vollen Wertes für den Faktor eine viel zu hohe Größe ist von zweifelhaftem Werte. Deshalb ist es besser, diesen Versuch bei Berechnung des endgültigen Mittels auszuschneiden.

Eine einzige Möglichkeit ist bei diesen Kontrollversuchen nicht berücksichtigt worden, nämlich die Bildung einer Kuproverbindung und ihr Gelöstsein in dem Kuprisalz. Die Bildung eines Kuprosalzes durch mäßiges Glühen von Kupfersulfat an der Luft ist sehr unwahrscheinlich; aber aus Besorgnis, daß eine solche Reaktion

stattgefunden habe, wurde die Lösung des Kupfersulfats jedesmal dem Einfluß der Luft 12 bis 24 Stunden vor dem Filtrieren ausgesetzt. Die Thatsache, daß die Einwirkung der Luft während einer langen Zeit nach dem Filtrieren keine weitere Bildung eines Niederschlages hervorrief, ist ein genügender Beweis dafür, daß kein Kuprosalz in der Lösung vorhanden war, selbst wenn es bei der ersten Einwirkung gebildet worden ist.

Das Ergebnis aller dieser mehr oder weniger indirekten Versuche deutet auf die Schlusfolgerung hin, daß Kupfersulfat etwa 0.12 Procent seines Krystallwassers zurückhält, selbst wenn es auf 400° C. erhitzt worden ist. Diese letzte Spur von Wasser wird nur bei einer Temperatur abgegeben, bei welcher das Kupfersulfat selbst sich zu zersetzen anfängt. Es muß zugegeben werden, daß der Beweis für diesen Anhaltspunkt nicht absolut sicher ist, aber es herrscht kein Zweifel für seine große Wahrscheinlichkeit. Bei einer solchen Frage wie diese ist es schwer zu entscheiden, wie entscheidendere Resultate hätten beigebracht werden können.

Procentische Gesamt-Zusammensetzung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

	Prozent
Wasserverlust bei 360°—400°.....	= 36.067
„ zwischen 400° und Rotglut =	0.042
Kupfer, Mittel.....	= 25.449
SO <sub>4</sub> .....	= 38.436
Summe =	99.994

Wenn die Mengen von Kupfer und Schwefelsäure, welche vermutlich während der Elektrolyse verloren gegangen sind, hinzugerechnet werden, wird die Summe 100.004.

Ein jedes dieser Summenresultate ist nun genau innerhalb der Fehlergrenzen gewöhnlicher Analysen. Aber man wird sehen, daß der Gesamt-Procentgehalt an Krystallwasser, wie die Analysen ihn ergaben, bedeutend zu hoch ist im Vergleich zu der Schwefelsäure, welche unser einzig sicherer Anhaltspunkt zur Vergleichung ist. Dieser Überschufs an Wasser mußte in den ursprünglichen Krystallen eingeschlossen gewesen sein, welche nicht besonders fein pulverisiert waren. Demgemäß wurden zwei Proben des reinsten Kupfersulfats sehr viel sorgfältiger pulverisiert, und ihr Gewichtsverlust bei 400° wurde nun zu 36.057 Procent (Mittel von Versuch 21 und 23) anstatt 36.067 befunden. Herr H. M. RICHARDS bestimmte freundlicherweise das Maß verschiedener Durchmesser in den

stattgefunden habe, wurde die Lösung des Kupfersulfats jedesmal dem Einfluß der Luft 12 bis 24 Stunden vor dem Filtrieren ausgesetzt. Die Thatsache, daß die Einwirkung der Luft während einer langen Zeit nach dem Filtrieren keine weitere Bildung eines Niederschlages hervorrief, ist ein genügender Beweis dafür, daß kein Kuprosalz in der Lösung vorhanden war, selbst wenn es bei der ersten Einwirkung gebildet worden ist.

Das Ergebnis aller dieser mehr oder weniger indirekten Versuche deutet auf die Schlusfolgerung hin, daß Kupfersulfat etwa 0.12 Procent seines Krystallwassers zurückhält, selbst wenn es auf 400° C. erhitzt worden ist. Diese letzte Spur von Wasser wird nur bei einer Temperatur abgegeben, bei welcher das Kupfersulfat selbst sich zu zersetzen anfängt. Es muß zugegeben werden, daß der Beweis für diesen Anhaltspunkt nicht absolut sicher ist, aber es herrscht kein Zweifel für seine große Wahrscheinlichkeit. Bei einer solchen Frage wie diese ist es schwer zu entscheiden, wie entscheidendere Resultate hätten beigebracht werden können.

Procentische Gesamt-Zusammensetzung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

	Prozent
Wasserverlust bei 360°—400°.....	= 36.067
„ zwischen 400° und Rotglut =	0.042
Kupfer, Mittel.....	= 25.449
SO <sub>4</sub> .....	= 38.436
Summe =	99.994

Wenn die Mengen von Kupfer und Schwefelsäure, welche vermutlich während der Elektrolyse verloren gegangen sind, hinzugerechnet werden, wird die Summe 100.004.

Ein jedes dieser Summenresultate ist nun genau innerhalb der Fehlergrenzen gewöhnlicher Analysen. Aber man wird sehen, daß der Gesamt-Procentgehalt an Krystallwasser, wie die Analysen ihn ergaben, bedeutend zu hoch ist im Vergleich zu der Schwefelsäure, welche unser einzig sicherer Anhaltspunkt zur Vergleichung ist. Dieser Überschufs an Wasser mußte in den ursprünglichen Krystallen eingeschlossen gewesen sein, welche nicht besonders fein pulverisiert waren. Demgemäß wurden zwei Proben des reinsten Kupfersulfats sehr viel sorgfältiger pulverisiert, und ihr Gewichtsverlust bei 400° wurde nun zu 36.057 Procent (Mittel von Versuch 21 und 23) anstatt 36.067 befunden. Herr H. M. RICHARDS bestimmte freundlicherweise das Maß verschiedener Durchmesser in den

hinzugefügt. Nach einiger Zeit wurde der Niederschlag abfiltriert und in Normalschwefelsäure gelöst, genau als wenn er durch Verjagung der Säure durch Hitze erhalten worden wäre.

### Prüfung der Methode.

#### Fällung und Lösung von basischem Kupfersulfat.

Nummer des Versuchs	Konzentration der Lösung	Zeit zwischen Fällen und Filtrieren	Verbrauchte $\frac{1}{20}$ Normal- NaOH	Verbrauchte $\frac{1}{20}$ Normal- $H_2SO_4$	Faktor = $\frac{\text{ccm NaOH}}{\text{ccm } H_2SO_4}$
			ccm	ccm	
26	Stark	10 Minuten	3.00	2.85	1.05
27	Stark	90 "	3.00	2.94	1.02
28	Mittel	15 Stunden	3.00	3.14	0.95
29	Verdünnt	1 Stunde	6.00	6.24	0.96
30	"	90 Minuten	6.00	6.27	0.95
31	"	" "	3.00	3.12	0.96
32	"	" "	3.00	3.14	0.95
33	"	" "	3.00	3.03	0.99
Mittel aus den Versuchen 28—33					0.96

Es ist daher erwiesen, daß das basische Salz aus verdünnten Lösungen in verhältnismäßig kurzer Zeit vollständig gefällt wird. Selbst unter den ungünstigsten Bedingungen wurde kein Defizit beobachtet, dessen Wert sich dem in Versuch 25 angegebenen Befund genähert hätte. Eine andere Versuchsreihe (Versuche 34—37), welche mit sehr verdünnten Lösungen, ohne zu filtrieren, angestellt wurde, ergab Werte für den Faktor, welche je 0.97, 0.98, 0.95 und 0.98 betrugen; das Mittel ist 0.97, nicht wesentlich abweichend von dem oben gefundenen. Der erstere Wert für den Faktor wurde zur Korrektur der Resultate aus den Versuchen 20—25 benutzt. Die angewandte Korrektur ist außerordentlich gering außer in Versuch 22, wo die Berechnung des vollen Wertes für den Faktor eine viel zu hohe GröÙe ist von zweifelhaftem Werte. Deshalb ist es besser, diesen Versuch bei Berechnung des endgültigen Mittels auszuschneiden.

Eine einzige Möglichkeit ist bei diesen Kontrollversuchen nicht berücksichtigt worden, nämlich die Bildung einer Kuproverbindung und ihr Gelöstsein in dem Kuprisalz. Die Bildung eines Kuprosalzes durch mäßiges Glühen von Kupfersulfat an der Luft ist sehr unwahrscheinlich; aber aus Besorgnis, daß eine solche Reaktion

hinzugefügt. Nach einiger Zeit wurde der Niederschlag abfiltriert und in Normalschwefelsäure gelöst, genau als wenn er durch Verjagung der Säure durch Hitze erhalten worden wäre.

### Prüfung der Methode.

#### Fällung und Lösung von basischem Kupfersulfat.

Nummer des Versuchs	Konzentration der Lösung	Zeit zwischen Fällen und Filtrieren	Verbrauchte $\frac{1}{20}$ Normal- NaOH	Verbrauchte $\frac{1}{20}$ Normal- $H_2SO_4$	Faktor = $\frac{\text{ccm NaOH}}{\text{ccm } H_2SO_4}$
			ccm	ccm	
26	Stark	10 Minuten	3.00	2.85	1.05
27	Stark	90 "	3.00	2.94	1.02
28	Mittel	15 Stunden	3.00	3.14	0.95
29	Verdünnt	1 Stunde	6.00	6.24	0.96
30	"	90 Minuten	6.00	6.27	0.95
31	"	" "	3.00	3.12	0.96
32	"	" "	3.00	3.14	0.95
33	"	" "	3.00	3.03	0.99
Mittel aus den Versuchen 28—33					0.96

Es ist daher erwiesen, daß das basische Salz aus verdünnten Lösungen in verhältnismäßig kurzer Zeit vollständig gefällt wird. Selbst unter den ungünstigsten Bedingungen wurde kein Defizit beobachtet, dessen Wert sich dem in Versuch 25 angegebenen Befund genähert hätte. Eine andere Versuchsreihe (Versuche 34—37), welche mit sehr verdünnten Lösungen, ohne zu filtrieren, angestellt wurde, ergab Werte für den Faktor, welche je 0.97, 0.98, 0.95 und 0.98 betrugen; das Mittel ist 0.97, nicht wesentlich abweichend von dem oben gefundenen. Der erstere Wert für den Faktor wurde zur Korrektur der Resultate aus den Versuchen 20—25 benutzt. Die angewandte Korrektur ist außerordentlich gering außer in Versuch 22, wo die Berechnung des vollen Wertes für den Faktor eine viel zu hohe GröÙe ist von zweifelhaftem Werte. Deshalb ist es besser, diesen Versuch bei Berechnung des endgültigen Mittels auszuschneiden.

Eine einzige Möglichkeit ist bei diesen Kontrollversuchen nicht berücksichtigt worden, nämlich die Bildung einer Kuproverbindung und ihr Gelöstsein in dem Kuprisalz. Die Bildung eines Kuprosalzes durch mäßiges Glühen von Kupfersulfat an der Luft ist sehr unwahrscheinlich; aber aus Besorgnis, daß eine solche Reaktion

stattgefunden habe, wurde die Lösung des Kupfersulfats jedesmal dem Einfluß der Luft 12 bis 24 Stunden vor dem Filtrieren ausgesetzt. Die Thatsache, daß die Einwirkung der Luft während einer langen Zeit nach dem Filtrieren keine weitere Bildung eines Niederschlages hervorrief, ist ein genügender Beweis dafür, daß kein Kuprosalz in der Lösung vorhanden war, selbst wenn es bei der ersten Einwirkung gebildet worden ist.

Das Ergebnis aller dieser mehr oder weniger indirekten Versuche deutet auf die Schlusfolgerung hin, daß Kupfersulfat etwa 0.12 Procent seines Krystallwassers zurückhält, selbst wenn es auf 400° C. erhitzt worden ist. Diese letzte Spur von Wasser wird nur bei einer Temperatur abgegeben, bei welcher das Kupfersulfat selbst sich zu zersetzen anfängt. Es muß zugegeben werden, daß der Beweis für diesen Anhaltspunkt nicht absolut sicher ist, aber es herrscht kein Zweifel für seine große Wahrscheinlichkeit. Bei einer solchen Frage wie diese ist es schwer zu entscheiden, wie entscheidendere Resultate hätten beigebracht werden können.

Procentische Gesamt-Zusammensetzung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

	Prozent
Wasserverlust bei 360°—400°.....	= 36.067
„ zwischen 400° und Rotglut =	0.042
Kupfer, Mittel.....	= 25.449
SO <sub>4</sub> .....	= 38.436
Summe =	99.994

Wenn die Mengen von Kupfer und Schwefelsäure, welche vermutlich während der Elektrolyse verloren gegangen sind, hinzugerechnet werden, wird die Summe 100.004.

Ein jedes dieser Summenresultate ist nun genau innerhalb der Fehlergrenzen gewöhnlicher Analysen. Aber man wird sehen, daß der Gesamt-Procentgehalt an Krystallwasser, wie die Analysen ihn ergaben, bedeutend zu hoch ist im Vergleich zu der Schwefelsäure, welche unser einzig sicherer Anhaltspunkt zur Vergleichung ist. Dieser Überschufs an Wasser mußte in den ursprünglichen Krystallen eingeschlossen gewesen sein, welche nicht besonders fein pulverisiert waren. Demgemäß wurden zwei Proben des reinsten Kupfersulfats sehr viel sorgfältiger pulverisiert, und ihr Gewichtsverlust bei 400° wurde nun zu 36.057 Procent (Mittel von Versuch 21 und 23) anstatt 36.067 befunden. Herr H. M. RICHARDS bestimmte freundlicherweise das Maß verschiedener Durchmesser in den

stattgefunden habe, wurde die Lösung des Kupfersulfats jedesmal dem Einfluß der Luft 12 bis 24 Stunden vor dem Filtrieren ausgesetzt. Die Thatsache, daß die Einwirkung der Luft während einer langen Zeit nach dem Filtrieren keine weitere Bildung eines Niederschlages hervorrief, ist ein genügender Beweis dafür, daß kein Kuprosalz in der Lösung vorhanden war, selbst wenn es bei der ersten Einwirkung gebildet worden ist.

Das Ergebnis aller dieser mehr oder weniger indirekten Versuche deutet auf die Schlusfolgerung hin, daß Kupfersulfat etwa 0.12 Procent seines Krystallwassers zurückhält, selbst wenn es auf 400° C. erhitzt worden ist. Diese letzte Spur von Wasser wird nur bei einer Temperatur abgegeben, bei welcher das Kupfersulfat selbst sich zu zersetzen anfängt. Es muß zugegeben werden, daß der Beweis für diesen Anhaltspunkt nicht absolut sicher ist, aber es herrscht kein Zweifel für seine große Wahrscheinlichkeit. Bei einer solchen Frage wie diese ist es schwer zu entscheiden, wie entscheidendere Resultate hätten beigebracht werden können.

Procentische Gesamt-Zusammensetzung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

	Prozent
Wasserverlust bei 360°—400°.....	= 36.067
„ zwischen 400° und Rotglut =	0.042
Kupfer, Mittel.....	= 25.449
SO <sub>4</sub> .....	= 38.436
Summe =	99.994

Wenn die Mengen von Kupfer und Schwefelsäure, welche vermutlich während der Elektrolyse verloren gegangen sind, hinzugerechnet werden, wird die Summe 100.004.

Ein jedes dieser Summenresultate ist nun genau innerhalb der Fehlergrenzen gewöhnlicher Analysen. Aber man wird sehen, daß der Gesamt-Procentgehalt an Krystallwasser, wie die Analysen ihn ergaben, bedeutend zu hoch ist im Vergleich zu der Schwefelsäure, welche unser einzig sicherer Anhaltspunkt zur Vergleichung ist. Dieser Überschufs an Wasser mußte in den ursprünglichen Krystallen eingeschlossen gewesen sein, welche nicht besonders fein pulverisiert waren. Demgemäß wurden zwei Proben des reinsten Kupfersulfats sehr viel sorgfältiger pulverisiert, und ihr Gewichtsverlust bei 400° wurde nun zu 36.057 Procent (Mittel von Versuch 21 und 23) anstatt 36.067 befunden. Herr H. M. RICHARDS bestimmte freundlicherweise das Maß verschiedener Durchmesser in den

beiden Pulvern und fand, daß die Teilchen in dem gröberen Pulver sich auf nahezu  $\frac{1}{10}$  Millimeter Durchmesser beliefen, während die des feineren weniger als  $\frac{1}{100}$  betrug. Da bei der außerordentlich langsamen Art und Weise, die man zur Vermeidung von Wärmeerzeugung durch Reibung anwandte, mehr als halbstündiges fortwährendes Pulvern nötig gewesen war, um eine geringe Menge Substanz in den feineren Zustand überzuführen, so beschloß ich, die Versuche, ein von eingeschlossenem Wasser freies Kupfersulfat zu erhalten, aufzugeben.

Es muß daran erinnert werden, daß das Salz sehr langsam durch Verdunstung der Lösung auskrystallisiert war und natürlich jede Gelegenheit gehabt hatte, Spuren der Mutterlauge einzuschließen. Krystallisationen aus heißen Lösungen konnten nicht verwandt werden wegen der Möglichkeit der Bildung von basischem Salz.<sup>1</sup> Aber selbst, wenn die wirkliche Menge des Krystallwassers hätte bestimmt werden können, würde es nur wenig wirklichen Nutzen für die Bestimmung des Atomgewichtes des Kupfers gehabt haben, wegen der Unsicherheit über sein Molekulargewicht. Ich hoffe, daß eine Untersuchung über die quantitativen Verhältnisse des Wassers in anderen Verbindungen während des laufenden Jahres in diesem Laboratorium fortgesetzt werden kann.

#### Das Atomgewicht des Schwefels.

Es war ersichtlich, daß das Verhältnis zwischen den Gewichten von Natriumkarbonat und Natriumsulfat, welches sich aus jeder Analyse des Kupfersulfats ergibt, eine wertvolle Kontrolle bildet für die Reinheit der ersteren Substanz. Wenn wir umgekehrt die Reinheit eines jeden der Körper und das Molekulargewicht eines derselben als bekannt voraussetzen, so erhalten wir Daten für die Schlußfolgerung auf das Molekulargewicht des anderen. Da der Schwefel das wahrscheinlich am wenigsten zuverlässig bestimmte der in Betracht kommenden Elemente ist, so können die Zahlen mit Vorteil zu Schlußfolgerungen in Bezug auf sein Atomgewicht verwandt werden.

<sup>1</sup> HAMPE, loc. cit.

beiden Pulvern und fand, daß die Teilchen in dem gröberen Pulver sich auf nahezu  $\frac{1}{10}$  Millimeter Durchmesser beliefen, während die des feineren weniger als  $\frac{1}{100}$  betrug. Da bei der außerordentlich langsamen Art und Weise, die man zur Vermeidung von Wärmeerzeugung durch Reibung anwandte, mehr als halbstündiges fortwährendes Pulvern nötig gewesen war, um eine geringe Menge Substanz in den feineren Zustand überzuführen, so beschloß ich, die Versuche, ein von eingeschlossenem Wasser freies Kupfersulfat zu erhalten, aufzugeben.

Es muß daran erinnert werden, daß das Salz sehr langsam durch Verdunstung der Lösung auskrystallisiert war und natürlich jede Gelegenheit gehabt hatte, Spuren der Mutterlauge einzuschließen. Krystallisationen aus heißen Lösungen konnten nicht verwandt werden wegen der Möglichkeit der Bildung von basischem Salz.<sup>1</sup> Aber selbst, wenn die wirkliche Menge des Krystallwassers hätte bestimmt werden können, würde es nur wenig wirklichen Nutzen für die Bestimmung des Atomgewichtes des Kupfers gehabt haben, wegen der Unsicherheit über sein Molekulargewicht. Ich hoffe, daß eine Untersuchung über die quantitativen Verhältnisse des Wassers in anderen Verbindungen während des laufenden Jahres in diesem Laboratorium fortgesetzt werden kann.

#### Das Atomgewicht des Schwefels.

Es war ersichtlich, daß das Verhältnis zwischen den Gewichten von Natriumkarbonat und Natriumsulfat, welches sich aus jeder Analyse des Kupfersulfats ergibt, eine wertvolle Kontrolle bildet für die Reinheit der ersteren Substanz. Wenn wir umgekehrt die Reinheit eines jeden der Körper und das Molekulargewicht eines derselben als bekannt voraussetzen, so erhalten wir Daten für die Schlußfolgerung auf das Molekulargewicht des anderen. Da der Schwefel das wahrscheinlich am wenigsten zuverlässig bestimmte der in Betracht kommenden Elemente ist, so können die Zahlen mit Vorteil zu Schlußfolgerungen in Bezug auf sein Atomgewicht verwandt werden.

<sup>1</sup> HAMPE, loc. cit.

# Molekulargewicht des schwefelsauren Natriums.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

No. des Versuchs	Säurequelle	Ange- wandtes $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Indi- kator	Gefundenes $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Molekulargewicht von $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , wenn $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106.168$ ist
		Gramm		Gramm	
4	Elektrolyse	1.29930	M. O.	1.74113	142.189
6	„	3.18620	Mittel	4.26790	142.131
11	Destillation	1.01750	M. O.	1.36330	142.169
12	„	2.07680	M. O.	2.78260	142.169
7	Elektrolyse	1.22427	Mittel	1.63994	142.133
17	Destillation	1.77953	Phth.	2.38465	142.189
17	Elektrolyse	2.04412	Phth.	2.73920	142.189
38	Destillation	3.06140	Phth.	4.10220	142.180
Mittleres Molekulargewicht von $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :					142.169
Mittel ohne Versuch 4, 6 und 7, welche weniger zuverlässig als die anderen sind:					142.181

Die erste Spalte dieser Tabelle giebt die ursprüngliche Nummer des Versuchs an. Die Daten aus Versuch 17 und 38 sind zum ersten Male gegeben. Die zweite Spalte nennt die Säurequelle. Die dritte Spalte bringt die Gewichte des angewandten Natriumkarbonats, während in der vierten die bei Bestimmung dieser Gewichte angewandten Indikatoren verzeichnet sind, wo die Abkürzungen Methylorange, Phenolphthalein oder das Mittel aus beiden bedeuten. Die beiden letzten Spalten enthalten die einzelnen Gewichte des Natriumsulfates in Gramm und dessen Molekulargewicht. Da die Hälfte der Resultate vermittelst Methylorange erhalten waren, ist es unnötig, das Ergebnis in Anbetracht der Spur von Verunreinigung im Natriumkarbonat abzuändern.

Wenn man die Menge  $\text{Na}_2\text{O}_4 = 110,106$  von den Mitteln abzieht, erhält man zwei Werte für das Atomgewicht des Schwefels.

Aus dem ersten Mittel . . . . .  $\text{S} = 32.063$

„ „ zweiten „ . . . . .  $\text{S} = 32.075$

Gewöhnlich angenommener Wert  $\text{S} = 32.06$

Eine bedeutende Änderung im vorausgesetzten Atomgewicht des Natriums würde selbstverständlich nur einen sehr geringen Unterschied im Resultat hervorrufen, während eine Veränderung von nur  $\frac{1}{1000}$  seines Wertes im Atomgewicht des Kohlenstoffes das Atomgewicht des Schwefels um über  $\frac{1}{20}$  Procent verändert. Obwohl es

# Molekulargewicht des schwefelsauren Natriums.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

No. des Versuchs	Säurequelle	Ange- wandtes $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Indi- kator	Gefundenes $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Molekulargewicht von $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , wenn $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106.168$ ist
		Gramm		Gramm	
4	Elektrolyse	1.29930	M. O.	1.74113	142.189
6	„	3.18620	Mittel	4.26790	142.131
11	Destillation	1.01750	M. O.	1.36330	142.169
12	„	2.07680	M. O.	2.78260	142.169
7	Elektrolyse	1.22427	Mittel	1.63994	142.133
17	Destillation	1.77953	Phth.	2.38465	142.189
17	Elektrolyse	2.04412	Phth.	2.73920	142.189
38	Destillation	3.06140	Phth.	4.10220	142.180
Mittleres Molekulargewicht von $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :					142.169
Mittel ohne Versuch 4, 6 und 7, welche weniger zuverlässig als die anderen sind:					142.181

Die erste Spalte dieser Tabelle giebt die ursprüngliche Nummer des Versuchs an. Die Daten aus Versuch 17 und 38 sind zum ersten Male gegeben. Die zweite Spalte nennt die Säurequelle. Die dritte Spalte bringt die Gewichte des angewandten Natriumkarbonats, während in der vierten die bei Bestimmung dieser Gewichte angewandten Indikatoren verzeichnet sind, wo die Abkürzungen Methylorange, Phenolphthalein oder das Mittel aus beiden bedeuten. Die beiden letzten Spalten enthalten die einzelnen Gewichte des Natriumsulphates in Gramm und dessen Molekulargewicht. Da die Hälfte der Resultate vermittelst Methylorange erhalten waren, ist es unnötig, das Ergebnis in Anbetracht der Spur von Verunreinigung im Natriumkarbonat abzuändern.

Wenn man die Menge  $\text{Na}_2\text{O}_4 = 110,106$  von den Mitteln abzieht, erhält man zwei Werte für das Atomgewicht des Schwefels.

Aus dem ersten Mittel . . . . .  $\text{S} = 32.063$

„ „ zweiten „ . . . . .  $\text{S} = 32.075$

Gewöhnlich angenommener Wert  $\text{S} = 32.06$

Eine bedeutende Änderung im vorausgesetzten Atomgewicht des Natriums würde selbstverständlich nur einen sehr geringen Unterschied im Resultat hervorrufen, während eine Veränderung von nur  $\frac{1}{1000}$  seines Wertes im Atomgewicht des Kohlenstoffes das Atomgewicht des Schwefels um über  $\frac{1}{20}$  Procent verändert. Obwohl es

sicher ist, daß die Resultate kaum im stande sind, die gegenwärtige Unsicherheit über das Atomgewicht des Schwefels zu entscheiden, ist das Ergebnis der Zusammenstellung dessenungeachtet eine interessante Kontrolle für die im vorstehenden beschriebene Arbeit.

Die eben erwähnte Kontrolle beweist wohl, daß das Natriumkarbonat die normale Menge an Kohlensäure enthielt, beweist aber nicht die Abwesenheit einer ganz geringen Menge einer neutralen Verunreinigung im Salze. Solche Verunreinigung würde nur geringen Einfluß auf das Verhältnis der Gewichte der zwei Verbindungen ausüben. Es ist richtig, daß dieser Einfluß dahin wirken würde, das gefundene Atomgewicht des Schwefels zu verringern und nicht zu erhöhen; aber es wurde für vorteilhaft gehalten, eine Vergleichung des Natriumkarbonats mit einem Salze zu versuchen, welches ein sehr verschiedenes Äquivalentgewicht besitzt, um mehr Licht auf diesen Punkt zu werfen. Demgemäß wurde das Material, das untersucht werden sollte, mit den nötigen Vorsichtsmaßregeln in Natriumbromid übergeführt. Im Versuch 39 lieferten 1.2198 g (im leeren Raum) kohlen saures Natrium 2.3685 g (im leeren Raum) des Bromides; oder  $2\text{NaBr} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 206.022 : 106.103$ . Diesem Anscheine nach war das Resultat sehr befriedigend, aber die große Hygroskopizität des Bromnatriums und verschiedene andere Komplikationen brachten eine ausgedehnte Möglichkeit an Fehlern mit sich; deshalb wurde der Versuch nicht wiederholt. Um von Wert zu sein, müßte eine solche Bestimmung zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht werden; und dafür fehlte bei dieser Untersuchung die Zeit.

#### Das Atomgewicht des Kupfers.

Die Berechnung des Atomgewichtes des Kupfers aus der Menge an Metall, enthalten im Kupfersulfat, welches bei  $250^{\circ}$ — $270^{\circ}$  getrocknet worden war, ergiebt den Wert 63.35. Dieses Resultat kommt dem von HAMPE (63.32) genügend nahe, um die Gleichartigkeit des angewandten Materials zu erweisen. Doch es wurde bewiesen, daß dieses Kupfersulfat noch eine verhältnismäßig bedeutende Wassermenge enthält; diese Thatsache macht die sorgfältigen Analysen aus dem Jahre 1874 wertlos. Die Wirkung der Korrektur ist im folgenden Abschnitt besprochen.

Außer dieser Methode der Schlussfolgerung „aus der Differenz“ liefern die gegebenen Daten zwölf andere Beziehungen zur Berechnung des Atomgewichtes des Kupfers. Sechs dieser Beziehungen

sicher ist, daß die Resultate kaum im stande sind, die gegenwärtige Unsicherheit über das Atomgewicht des Schwefels zu entscheiden, ist das Ergebnis der Zusammenstellung dessenungeachtet eine interessante Kontrolle für die im vorstehenden beschriebene Arbeit.

Die eben erwähnte Kontrolle beweist wohl, daß das Natriumkarbonat die normale Menge an Kohlensäure enthielt, beweist aber nicht die Abwesenheit einer ganz geringen Menge einer neutralen Verunreinigung im Salze. Solche Verunreinigung würde nur geringen Einfluß auf das Verhältnis der Gewichte der zwei Verbindungen ausüben. Es ist richtig, daß dieser Einfluß dahin wirken würde, das gefundene Atomgewicht des Schwefels zu verringern und nicht zu erhöhen; aber es wurde für vorteilhaft gehalten, eine Vergleichung des Natriumkarbonats mit einem Salze zu versuchen, welches ein sehr verschiedenes Äquivalentgewicht besitzt, um mehr Licht auf diesen Punkt zu werfen. Demgemäß wurde das Material, das untersucht werden sollte, mit den nötigen Vorsichtsmaßregeln in Natriumbromid übergeführt. Im Versuch 39 lieferten 1.2198 g (im leeren Raum) kohlensaures Natrium 2.3685 g (im leeren Raum) des Bromides; oder  $2\text{NaBr} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 206.022 : 106.103$ . Diesem Anscheine nach war das Resultat sehr befriedigend, aber die große Hygroskopizität des Bromnatriums und verschiedene andere Komplikationen brachten eine ausgedehnte Möglichkeit an Fehlern mit sich; deshalb wurde der Versuch nicht wiederholt. Um von Wert zu sein, müßte eine solche Bestimmung zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht werden; und dafür fehlte bei dieser Untersuchung die Zeit.

#### Das Atomgewicht des Kupfers.

Die Berechnung des Atomgewichtes des Kupfers aus der Menge an Metall, enthalten im Kupfersulfat, welches bei  $250^{\circ}$ — $270^{\circ}$  getrocknet worden war, ergiebt den Wert 63.35. Dieses Resultat kommt dem von HAMPE (63.32) genügend nahe, um die Gleichartigkeit des angewandten Materials zu erweisen. Doch es wurde bewiesen, daß dieses Kupfersulfat noch eine verhältnismäßig bedeutende Wassermenge enthält; diese Thatsache macht die sorgfältigen Analysen aus dem Jahre 1874 wertlos. Die Wirkung der Korrektur ist im folgenden Abschnitt besprochen.

Außer dieser Methode der Schlussfolgerung „aus der Differenz“ liefern die gegebenen Daten zwölf andere Beziehungen zur Berechnung des Atomgewichtes des Kupfers. Sechs dieser Beziehungen

sind wertlos wegen des bekannten Fehlers im Krystallwasser; nämlich  $5\text{H}_2\text{O} : \text{Cu}$ ; —  $\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Cu}$ ; —  $5\text{H}_2\text{O} : \text{CuSO}_4$ ; —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; — und  $\text{BaSO}_4 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Drei dieser letzteren Beziehungen ergeben Werte, welche viel zu niedrig sind, und die drei anderen liefern Werte, welche weit zu hoch sind, als man naturgemäfs erwartet hätte. Das Mittel ist merkwürdigerweise dem wahren Wert nahe, aber verdient nicht weiter berücksichtigt zu werden. Nach Ausmerzung dieser Resultate wegen des bekannten konstanten Fehlers, welcher sie entwertet, bleiben noch sieben Beziehungen übrig, welche den unsicheren Gehalt an Krystallwasser nicht berühren.

I. Aus der Schlufsfolgerung, welche sich auf die auf Seite 179 angeführten Resultate stützt, ersieht man, dafs wasserfreies Kupfersulfat sicherlich mehr als 39.807 Procent an Kupfer enthält, sehr wahrscheinlicherweise etwa 39.832 Procent. Die erstere Zahl ergiebt 63.53 als das Atomgewicht des Kupfers, und dieser Wert mufs als der niedrigste mögliche Grenzwert betrachtet werden. Die zweite, weit vertrauenerweckendere Zahl, welche das vom Kupfersulfat bei  $400^\circ$  zurückgehaltene Wasser in Rechnung zieht, liefert die Proportion:

$$(\text{CuSO}_4 - \text{Cu}) : \text{Cu} = (100.000 - 39.832) : 39.832 = 96.06 : \mathbf{63.593}.$$

II. Durch die Versuche 4, 6, 7 und 8 wurde gefunden, dafs 7.2501 g Natriumkarbonat 4.34583 g Kupfer entsprachen, wenn man Methylorange als Indikator anwendet; und aus Versuch 6, 7 und 8 folgert, dafs 5.95165 g Natriumkarbonat 3.56697 g Kupfer bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator entsprechen. Es wurde bewiesen, dafs die Verunreinigungen des kohlensauren Natrons die letztere Menge des Salzes wahrscheinlich um etwa 0.007 Procent zu hoch sein liefsen; darnach würde das wahre Gewicht 5.95123 gewesen sein. Die Korrektion ist so gering, dafs sie zuvor nicht berechnet wurde.

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Cu} &= 7.25010 : 4.34583 = 106.108 : 63.603 \\ &= 5.95123 : 3.56697 = 106.108 : 63.597 \end{aligned}$$

$$\text{Mittel} = \mathbf{63.600}$$

Das höchste Einzelresultat betrug bei Auslassung jeglicher Korrektion 63.604, das niedrigste 63.592.

sind wertlos wegen des bekannten Fehlers im Krystallwasser; nämlich  $5\text{H}_2\text{O} : \text{Cu}$ ; —  $\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Cu}$ ; —  $5\text{H}_2\text{O} : \text{CuSO}_4$ ; —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; — und  $\text{BaSO}_4 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Drei dieser letzteren Beziehungen ergeben Werte, welche viel zu niedrig sind, und die drei anderen liefern Werte, welche weit zu hoch sind, als man naturgemäfs erwartet hätte. Das Mittel ist merkwürdigerweise dem wahren Wert nahe, aber verdient nicht weiter berücksichtigt zu werden. Nach Ausmerzung dieser Resultate wegen des bekannten konstanten Fehlers, welcher sie entwertet, bleiben noch sieben Beziehungen übrig, welche den unsicheren Gehalt an Krystallwasser nicht berühren.

I. Aus der Schlufsfolgerung, welche sich auf die auf Seite 179 angeführten Resultate stützt, ersieht man, dafs wasserfreies Kupfersulfat sicherlich mehr als 39.807 Procent an Kupfer enthält, sehr wahrscheinlicherweise etwa 39.832 Procent. Die erstere Zahl ergiebt 63.53 als das Atomgewicht des Kupfers, und dieser Wert mufs als der niedrigste mögliche Grenzwert betrachtet werden. Die zweite, weit vertrauenerweckendere Zahl, welche das vom Kupfersulfat bei  $400^\circ$  zurückgehaltene Wasser in Rechnung zieht, liefert die Proportion:

$$(\text{CuSO}_4 - \text{Cu}) : \text{Cu} = (100.000 - 39.832) : 39.832 = 96.06 : \mathbf{63.593}.$$

II. Durch die Versuche 4, 6, 7 und 8 wurde gefunden, dafs 7.2501 g Natriumkarbonat 4.34583 g Kupfer entsprachen, wenn man Methylorange als Indikator anwendet; und aus Versuch 6, 7 und 8 folgert, dafs 5.95165 g Natriumkarbonat 3.56697 g Kupfer bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator entsprechen. Es wurde bewiesen, dafs die Verunreinigungen des kohlensauren Natrons die letztere Menge des Salzes wahrscheinlich um etwa 0.007 Procent zu hoch sein liefsen; darnach würde das wahre Gewicht 5.95123 gewesen sein. Die Korrektion ist so gering, dafs sie zuvor nicht berechnet wurde.

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Cu} &= 7.25010 : 4.34583 = 106.108 : 63.603 \\ &= 5.95123 : 3.56697 = 106.108 : 63.597 \end{aligned}$$

$$\text{Mittel} = \mathbf{63.600}$$

Das höchste Einzelresultat betrug bei Auslassung jeglicher Korrektion 63.604, das niedrigste 63.592.

III. Aus Versuch 4, 6, 7 und 9 ist ersichtlich, daß 10.95552 g schwefelsaures Natrium 4.90165 g elektrolytischem Kupfer äquivalent sind. Daraus folgt:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Cu} = 10.9555 : 4.90165 = 142.166 : 63.607$$

Maximalwert 63.614

Minimalwert 63.595

Die letzte Bestimmung (Versuch 9) verdient bei weitem das höchste Vertrauen; der aus ihr gefolgerte Wert ist 63.600.

IV. Aus Versuch 4 und 6 geht hervor, daß 4.4855 g Natriumkarbonat (Mittel) 6.75463 g Kupfersulfat gleichwertig sind, welches bei 360° getrocknet worden war. Aber es ist ziemlich sicher, daß dieses Kupfersulfat noch  $\frac{66}{100000}$  seines Gewichtes an Wasser enthielt. Bei Anwendung der angemessenen Korrektur erhalten wir:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{CuSO}_4 &= 4.4855 : (6.7546 - 0.0044 = 6.7502) \\ &= 106.108 : 159.681 \end{aligned}$$

Maximalwert 159.703

Minimalwert 159.673

Bei Abzug von  $\text{SO}_4 = 96.060$  erhält man als Mittelwert Cu = **63.621**.

V. Auf dieselbe Weise ersieht man aus Versuch 4, 6 und 9, daß 9.31558 g Natriumsulfat  $10.4715 - 0.0069 = 10.4646$  g von wirklich wasserfreiem Kupfersulfat entsprechen. Daraus folgt:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4 = 9.3156 : 10.4646 = 142.166 : 159.701$$

Maximalwert 159.73

Minimalwert 159.65

Aus dem Mittel ergibt sich Cu = **63.641**. Dieses Resultat enthält einen sehr beträchtlichen wahrscheinlichen Fehler, sowohl im chemischen, wie im mathematischen Sinne.

VI und VII. Nur ein Versuch wurde mit Baryumsulfat angestellt, doch ist das Resultat zum Zwecke der Vollständigkeit hinzugefügt. Aus No. 10 folgt, wie man sieht, daß 100 Teilen krystallisiertem Kupfersulfat 93.289 Teile schwefelsaures Baryum entsprechen. Aber dieselbe Menge des gleichen Präparates des Salzes enthielt, wie gezeigt wurde, 25.448 Teile Kupfer und 36.109 Teile Wasser. (Siehe Seite 171 und 179). Aus diesen Daten folgt:

$$\text{VI. } \text{BaSO}_4 : \text{Cu} = 93.289 : 25.448 = 233.16 : \mathbf{63.603}.$$

$$\text{VII. } \text{BaSO}_4 : \text{CuSO}_4 = 93.289 : 63.891 = 233.16 : 159.685.$$

III. Aus Versuch 4, 6, 7 und 9 ist ersichtlich, daß 10.95552 g schwefelsaures Natrium 4.90165 g elektrolytischem Kupfer äquivalent sind. Daraus folgt:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Cu} = 10.9555 : 4.90165 = 142.166 : 63.607$$

Maximalwert 63.614

Minimalwert 63.595

Die letzte Bestimmung (Versuch 9) verdient bei weitem das höchste Vertrauen; der aus ihr gefolgerte Wert ist 63.600.

IV. Aus Versuch 4 und 6 geht hervor, daß 4.4855 g Natriumkarbonat (Mittel) 6.75463 g Kupfersulfat gleichwertig sind, welches bei 360° getrocknet worden war. Aber es ist ziemlich sicher, daß dieses Kupfersulfat noch  $\frac{66}{100000}$  seines Gewichtes an Wasser enthielt. Bei Anwendung der angemessenen Korrektur erhalten wir:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{CuSO}_4 &= 4.4855 : (6.7546 - 0.0044 = 6.7502) \\ &= 106.108 : 159.681 \end{aligned}$$

Maximalwert 159.703

Minimalwert 159.673

Bei Abzug von  $\text{SO}_4 = 96.060$  erhält man als Mittelwert  $\text{Cu} = \mathbf{63.621}$ .

V. Auf dieselbe Weise ersieht man aus Versuch 4, 6 und 9, daß 9.31558 g Natriumsulfat  $10.4715 - 0.0069 = 10.4646$  g von wirklich wasserfreiem Kupfersulfat entsprechen. Daraus folgt:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4 = 9.3156 : 10.4646 = 142.166 : 159.701$$

Maximalwert 159.73

Minimalwert 159.65

Aus dem Mittel ergibt sich  $\text{Cu} = \mathbf{63.641}$ . Dieses Resultat enthält einen sehr beträchtlichen wahrscheinlichen Fehler, sowohl im chemischen, wie im mathematischen Sinne.

VI und VII. Nur ein Versuch wurde mit Baryumsulfat angestellt, doch ist das Resultat zum Zwecke der Vollständigkeit hinzugefügt. Aus No. 10 folgt, wie man sieht, daß 100 Teilen krystallisiertem Kupfersulfat 93.289 Teile schwefelsaures Baryum entsprechen. Aber dieselbe Menge des gleichen Präparates des Salzes enthielt, wie gezeigt wurde, 25.448 Teile Kupfer und 36.109 Teile Wasser. (Siehe Seite 171 und 179). Aus diesen Daten folgt:

$$\text{VI. } \text{BaSO}_4 : \text{Cu} = 93.289 : 25.448 = 233.16 : \mathbf{63.603}.$$

$$\text{VII. } \text{BaSO}_4 : \text{CuSO}_4 = 93.289 : 63.891 = 233.16 : 159.685.$$

Aus dem letzten Werte ergibt sich  $\text{Cu} = 63.625$ . Das Atomgewicht des Baryums liegt wahrscheinlich zwischen 137.0 und 137.2; der Mittelwert ist oben angenommen worden. Die entsprechenden Abweichungen im Atomgewicht des Kupfers würden sich auf 63.57 und 63.63 nach der ersten Beziehung erstrecken, und nach der zweiten auf 63.54 und 63.69.

Die Resultate der sieben Beziehungen, wie sie sich aus der Analyse des Kupfersulfats ergeben, sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Das Atomgewicht des Kupfers.

	Beziehung	Minimum	Maximum	Experimentelles Mittel
I.	$(\text{CuSO}_4 - \text{Cu}) : \text{Cu}$	[63.53]	[63.62]	63.593
II.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Cu}$	63.592	63.604	63.600
III.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Cu}$	63.59	63.61	63.607
IV.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{CuSO}_4$	63.61	63.64	63.621
V.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4$	63.59	63.67	63.641
VI.	$\text{BaSO}_4 : \text{Cu}$	[63.57]	[63.63]	63.603
VII.	$\text{BaSO}_4 : \text{CuSO}_4$	[63.54]	[63.69]	63.625
Mittel .....				63.612
Mittel unter Ausschluss von V und VII aus begreiflichen Gründen:				63.605

Die Korrektur des experimentellen Mittels für die Mengen von Kupfer und Schwefelsäure, welche während der Elektrolyse verloren gingen, vermindert die Abweichungen in jedem einzelnen Falle um einen sehr beträchtlichen Grad. Aber da die Berechtigung dieser Korrektur zweifelhaft ist, und da ihre Anwendung die beiden wichtigsten Resultate (II und III) kaum beeinflusst, so wurde es vorgezogen, die Zahlen unkorrigiert zu bringen. Das Endmittel würde im wesentlichen dasselbe geblieben sein. Die Maximal- und Minimalwerte, welche in der Tabelle aufgeführt sind, sind in verschiedenen Fällen einem weit größeren Irrtum unterworfen, als die thatsächlichen experimentellen Resultate. Die Gründe für diese Erweiterung der Grenzen kann man leicht verstehen, wenn man den Abschnitt, der der Tabelle unmittelbar voransteht, aufmerksam durchliest.

Änderungen in den Atomgewichten der Elemente, welche als Anhaltspunkte für die Berechnung dienten, verändern natürlich in

Aus dem letzten Werte ergibt sich  $\text{Cu} = 63.625$ . Das Atomgewicht des Baryums liegt wahrscheinlich zwischen 137.0 und 137.2; der Mittelwert ist oben angenommen worden. Die entsprechenden Abweichungen im Atomgewicht des Kupfers würden sich auf 63.57 und 63.63 nach der ersten Beziehung erstrecken, und nach der zweiten auf 63.54 und 63.69.

Die Resultate der sieben Beziehungen, wie sie sich aus der Analyse des Kupfersulfats ergeben, sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Das Atomgewicht des Kupfers.

	Beziehung	Minimum	Maximum	Experimentelles Mittel
I.	$(\text{CuSO}_4 - \text{Cu}) : \text{Cu}$	[63.53]	[63.62]	63.593
II.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Cu}$	63.592	63.604	63.600
III.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Cu}$	63.59	63.61	63.607
IV.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{CuSO}_4$	63.61	63.64	63.621
V.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4$	63.59	63.67	63.641
VI.	$\text{BaSO}_4 : \text{Cu}$	[63.57]	[63.63]	63.603
VII.	$\text{BaSO}_4 : \text{CuSO}_4$	[63.54]	[63.69]	63.625
Mittel .....				63.612
Mittel unter Ausschluss von V und VII aus begreiflichen Gründen:				63.605

Die Korrektur des experimentellen Mittels für die Mengen von Kupfer und Schwefelsäure, welche während der Elektrolyse verloren gingen, vermindert die Abweichungen in jedem einzelnen Falle um einen sehr beträchtlichen Grad. Aber da die Berechtigung dieser Korrektur zweifelhaft ist, und da ihre Anwendung die beiden wichtigsten Resultate (II und III) kaum beeinflusst, so wurde es vorgezogen, die Zahlen unkorrigiert zu bringen. Das Endmittel würde im wesentlichen dasselbe geblieben sein. Die Maximal- und Minimalwerte, welche in der Tabelle aufgeführt sind, sind in verschiedenen Fällen einem weit größeren Irrtum unterworfen, als die thatsächlichen experimentellen Resultate. Die Gründe für diese Erweiterung der Grenzen kann man leicht verstehen, wenn man den Abschnitt, der der Tabelle unmittelbar voransteht, aufmerksam durchliest.

Änderungen in den Atomgewichten der Elemente, welche als Anhaltspunkte für die Berechnung dienten, verändern natürlich in

geringer Weise die entsprechenden Atomgewichte des Kupfers. Schwefel kommt in gröfserer Anzahl in den Beziehungen vor als irgend ein anderes Element, ausgenommen natürlich Sauerstoff und Kupfer; aber eine statthafte Abänderung in seinem angenommenen Atomgewicht hat keinen Einfluss auf irgend einen der Mittelwerte, weil sie die einzelnen Resultate nur wenig berührt. Kohlenstoff und Natrium sind beide mit gröfster Genauigkeit bestimmt, und Sauerstoff ist unser Ausgangspunkt für die Berechnung. Eine ausführlichere Erörterung dieser Resultate wird man in der Zusammenfassung am Schlusse einer folgenden Mitteilung finden.

*Chemical Laboratory of Harvard College, Cambridge. Mass.*

geringer Weise die entsprechenden Atomgewichte des Kupfers. Schwefel kommt in gröfserer Anzahl in den Beziehungen vor als irgend ein anderes Element, ausgenommen natürlich Sauerstoff und Kupfer; aber eine statthafte Abänderung in seinem angenommenen Atomgewicht hat keinen Einfluss auf irgend einen der Mittelwerte, weil sie die einzelnen Resultate nur wenig berührt. Kohlenstoff und Natrium sind beide mit gröfster Genauigkeit bestimmt, und Sauerstoff ist unser Ausgangspunkt für die Berechnung. Eine ausführlichere Erörterung dieser Resultate wird man in der Zusammenfassung am Schlusse einer folgenden Mitteilung finden.

*Chemical Laboratory of Harvard College, Cambridge. Mass.*

## Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.<sup>1</sup>

### II. Mitteilung.

Mit zwei Figuren.

### II. Synthese von Kupfersulfat.

Gleichzeitig mit den Versuchen, welche zuvor beschrieben worden sind, wurde eine Reihe von Synthesen von Kupfersulfat begonnen. Man hoffte, daß die Resultate eine wertvolle Bestätigung der Schlussfolgerungen bringen würden, welche sich auf die analytische Arbeit stützten; das Ergebnis dieser Versuche entsprach jedoch den Erwartungen durchaus nicht.

Die Versuchsmethode war folgende: Eine gewogene Menge von reinem, elektrolytischem, im Wasserstoff geglühtem Kupfer<sup>2</sup> wurde in der reinsten Salpetersäure in einem Platinkolben gelöst, welcher mit Kugelhöhen zur Kondensation der verspritzenden Tröpfchen versehen war. Dann wurde ein geringer Überschuß reiner Schwefelsäure hinzugefügt und das Ganze in einer Platinschale auf ein geringes Volum eingeeengt. Nachdem man die rückständige Lösung in einen kleinen Tiegel, welchen ein größerer umschloß, gebracht hatte, wurde sie auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; und der Rückstand ward allmählich auf eine Temperatur von 400° gebracht. Nach einiger Zeit wurde der Tiegel schnell bedeckt, in einen Phosphorpentoxyd-Exsikkator gesetzt und im Vakuum erkalten gelassen. Nachdem Luft durch geeignete Trockenröhren eingelassen war, wurde der Tiegel schnell gewogen. Das Endprodukt des Versuchs schien nach abermaligem Erhitzen konstantes Gewicht erreicht zu haben, aber es zeigte sich stets, daß das Produkt sehr merkliche Mengen an eingeschlossener Schwefelsäure enthielt, welche seine Lösung stark sauer gegen Methylorange machten. Es ist aus dem vorhergehenden Abschnitt ersichtlich, daß diese Verunreinigung nicht zurückgehalten wird, wenn reine Schwefelsäure zu gepulvertem Kupfersulfat hinzugefügt wird, welches schon nahezu entwässert worden war, sondern nur, wenn das Salz aus stark sauren Lösungen aus-

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

<sup>2</sup> Zur Darstellungsweise s. *Proc. Am. Arts a. Sc.* 25. 199, 206.

## Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.<sup>1</sup>

### II. Mitteilung.

Mit zwei Figuren.

### II. Synthese von Kupfersulfat.

Gleichzeitig mit den Versuchen, welche zuvor beschrieben worden sind, wurde eine Reihe von Synthesen von Kupfersulfat begonnen. Man hoffte, daß die Resultate eine wertvolle Bestätigung der Schlussfolgerungen bringen würden, welche sich auf die analytische Arbeit stützten; das Ergebnis dieser Versuche entsprach jedoch den Erwartungen durchaus nicht.

Die Versuchsmethode war folgende: Eine gewogene Menge von reinem, elektrolytischem, im Wasserstoff geglühtem Kupfer<sup>2</sup> wurde in der reinsten Salpetersäure in einem Platinkolben gelöst, welcher mit Kugelhöhen zur Kondensation der verspritzenden Tröpfchen versehen war. Dann wurde ein geringer Überschuß reiner Schwefelsäure hinzugefügt und das Ganze in einer Platinschale auf ein geringes Volum eingeeengt. Nachdem man die rückständige Lösung in einen kleinen Tiegel, welchen ein größerer umschloß, gebracht hatte, wurde sie auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; und der Rückstand ward allmählich auf eine Temperatur von 400° gebracht. Nach einiger Zeit wurde der Tiegel schnell bedeckt, in einen Phosphorpentoxyd-Exsikkator gesetzt und im Vakuum erkalten gelassen. Nachdem Luft durch geeignete Trockenröhren eingelassen war, wurde der Tiegel schnell gewogen. Das Endprodukt des Versuchs schien nach abermaligem Erhitzen konstantes Gewicht erreicht zu haben, aber es zeigte sich stets, daß das Produkt sehr merkliche Mengen an eingeschlossener Schwefelsäure enthielt, welche seine Lösung stark sauer gegen Methylorange machten. Es ist aus dem vorhergehenden Abschnitt ersichtlich, daß diese Verunreinigung nicht zurückgehalten wird, wenn reine Schwefelsäure zu gepulvertem Kupfersulfat hinzugefügt wird, welches schon nahezu entwässert worden war, sondern nur, wenn das Salz aus stark sauren Lösungen aus-

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

<sup>2</sup> Zur Darstellungsweise s. *Proc. Am. Arts a. Sc.* 25. 199, 206.

krystallisiert ist. Diese Thatsache machte die vorliegenden Versuche wertlos für ihren ursprünglichen Zweck. Die Resultate der zwei Bestimmungen zeigen, wie täuschend ein konstanter Fehler sein kann, wenn man sich nicht gegen ihn durch Kontrollversuche schützt.

### Synthese von Kupfersulfat aus metallischem Kupfer.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.<sup>1</sup>

Nummer des Versuchs	Angewandtes metallisches Kupfer	Gefundenes Kupfersulfat	Procente Kupfer im Kupfersulfat
	Gramm	Gramm	
40	0.67720	1.7021	39.786
41	1.00613	2.5292	39.781
Mittel . . . . .			39.784
Mittel aus den Analysen des bei 400° getrockneten Kupfersulfats . . . . .			39.807

Um zu zeigen, daß lediglich ein Einschluss von Schwefelsäure den bedeutenden Unterschied zwischen diesen beiden Mittelwerten hervorgerufen hatte, wurde der folgende Versuch (No. 42) angestellt. 3.1227 g (im leeren Raum) des reinsten krystallisierten Kupfersulfats wurden bei 400° getrocknet; das Gewicht des Rückstandes betrug 1.9963 g. Das nahezu entwässerte Salz wurde nun sorgfältig in Wasser gelöst, und nach dem Zusatz geringer Mengen an Salpeter- und Schwefelsäure die Lösung verdampft und auf eine Temperatur gebracht, die sogar noch etwas höher war, als zuvor. Es zeigte sich eine Gewichtszunahme von 0.0013 g, was fast vollkommen dem oben angegebenen Unterschied entspricht. Die Säuren, welche unmittelbar hinterher geprüft wurden, hinterließen nach dem Verdampfen keine wägbaren Rückstände.

Während es klar war, daß diese Versuche für ihren ursprünglichen Zweck wertlos waren, hoffte man, daß ihre Vergleichung mit ähnlichen Synthesen aus Kupferoxyd wertvolles indirektes Beweismaterial liefern würde mit Rücksicht auf die quantitativen Beziehungen des Kupferoxydes selbst; die Hoffnung wurde nicht getäuscht.

Das Kupferoxyd, welches ich als Grundlage der drei folgenden Versuche benutzte, wurde im wesentlichen in der früher beschriebenen Weise<sup>2</sup> dargestellt. Die drei Versuche repräsentieren ebensoviele

<sup>1</sup> Spezifisches Gewicht des Kupfers = 8.95; von CuSO<sub>4</sub> (HAMPE und KARSTEN) = 3.61.

<sup>2</sup> *Proc. Am. Arts a. Sc.* 25. 199.

krystallisiert ist. Diese Thatsache machte die vorliegenden Versuche wertlos für ihren ursprünglichen Zweck. Die Resultate der zwei Bestimmungen zeigen, wie täuschend ein konstanter Fehler sein kann, wenn man sich nicht gegen ihn durch Kontrollversuche schützt.

### Synthese von Kupfersulfat aus metallischem Kupfer.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.<sup>1</sup>

Nummer des Versuchs	Angewandtes metallisches Kupfer	Gefundenes Kupfersulfat	Procente Kupfer im Kupfersulfat
	Gramm	Gramm	
40	0.67720	1.7021	39.786
41	1.00613	2.5292	39.781
Mittel . . . . .			39.784
Mittel aus den Analysen des bei 400° getrockneten Kupfersulfats . . . . .			39.807

Um zu zeigen, daß lediglich ein Einschluss von Schwefelsäure den bedeutenden Unterschied zwischen diesen beiden Mittelwerten hervorgerufen hatte, wurde der folgende Versuch (No. 42) angestellt. 3.1227 g (im leeren Raum) des reinsten krystallisierten Kupfersulfats wurden bei 400° getrocknet; das Gewicht des Rückstandes betrug 1.9963 g. Das nahezu entwässerte Salz wurde nun sorgfältig in Wasser gelöst, und nach dem Zusatz geringer Mengen an Salpeter- und Schwefelsäure die Lösung verdampft und auf eine Temperatur gebracht, die sogar noch etwas höher war, als zuvor. Es zeigte sich eine Gewichtszunahme von 0.0013 g, was fast vollkommen dem oben angegebenen Unterschied entspricht. Die Säuren, welche unmittelbar hinterher geprüft wurden, hinterließen nach dem Verdampfen keine wägbaren Rückstände.

Während es klar war, daß diese Versuche für ihren ursprünglichen Zweck wertlos waren, hoffte man, daß ihre Vergleichung mit ähnlichen Synthesen aus Kupferoxyd wertvolles indirektes Beweismaterial liefern würde mit Rücksicht auf die quantitativen Beziehungen des Kupferoxydes selbst; die Hoffnung wurde nicht getäuscht.

Das Kupferoxyd, welches ich als Grundlage der drei folgenden Versuche benutzte, wurde im wesentlichen in der früher beschriebenen Weise<sup>2</sup> dargestellt. Die drei Versuche repräsentieren ebensoviele

<sup>1</sup> Spezifisches Gewicht des Kupfers = 8.95; von CuSO<sub>4</sub> (HAMPE und KARSTEN) = 3.61.

<sup>2</sup> *Proc. Am. Arts a. Sc.* 25. 199.

verschiedene Präparate, bei deren Darstellung eine Reihe verschiedener Vorsichtsmafsregeln beobachtet wurde; aber in einer Abhandlung, die schon fast zu ausführlich ist, wird man die Übergehung dieser minder wichtigen Punkte gern verzeihen. Das Kupferoxyd wurde bei dunkler Rotglut in einem doppelten Tiegel zur Gewichtskonstant erhitzt und wie gewöhnlich im Vakuum erkalten gelassen. Der äufßere Tiegel war im zweiten und dritten Versuch von Platin, und in diesen Fällen bemerkte man, dafs der innere Tiegel merklich an Gewicht während des Erhitzens zugenommen hatte. Aus leicht begreiflichen Gründen wurde das letzte Gewicht angenommen. In dem ersten und letzten Falle wurde die Lösung des Oxydes ohne Umfüllung in dem Tiegel vorgenommen, während das Kupferoxyd im zweiten Versuche in dem Platinkolben mit Kugelhöhren aufgelöst ward. In jedem Falle wurden sowohl Salpeter- wie Schwefelsäure in der Weise hinzugesetzt, dafs die Bedingungen ähnlich denen der vorhergehenden Synthesen waren. Das Kupfersulfat, welches BAUBIGNY in seinen Analysen angewandt hatte, war auf ziemlich ähnlichem Wege dargestellt, und deshalb ist in dieser Hinsicht sein Resultat mit diesen vergleichbar.

### Synthese von Kupfersulfat aus Kupferoxyd.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.<sup>1</sup>

Nummer des Versuchs	Angewandtes Kupferoxyd	Gefundenes Kupfersulfat	Procente Kupferoxyd im Kupfersulfat
	Gramm	Gramm	
43	1.0084	2.0235	49.853
44	2.7292	5.4770	49.830
45	1.0144	2.0350	49.848
Mittel .....			49.838
Theorie für Cu = 63.6 .....			49.856
" " Cu = 63.34 .....			49.774
BAUBIGNYS Resultat .....			49.815

Die verhältnismäfsig nahe Übereinstimmung zwischen dem Mittel und dem theoretischen Wert ist allein die Folge einer Ausgleichung von entgegengesetzt wirkenden Fehlern. Diese Thatsache wird im folgenden Abschnitt deutlicher hervortreten.

<sup>1</sup> Spezifisches Gewicht von CuO = 6.3; von CuSO<sub>4</sub> = 3.61.

verschiedene Präparate, bei deren Darstellung eine Reihe verschiedener Vorsichtsmafsregeln beobachtet wurde; aber in einer Abhandlung, die schon fast zu ausführlich ist, wird man die Übergehung dieser minder wichtigen Punkte gern verzeihen. Das Kupferoxyd wurde bei dunkler Rotglut in einem doppelten Tiegel zur Gewichtskonstant erhitzt und wie gewöhnlich im Vakuum erkalten gelassen. Der äufßere Tiegel war im zweiten und dritten Versuch von Platin, und in diesen Fällen bemerkte man, dafs der innere Tiegel merklich an Gewicht während des Erhitzens zugenommen hatte. Aus leicht begreiflichen Gründen wurde das letzte Gewicht angenommen. In dem ersten und letzten Falle wurde die Lösung des Oxydes ohne Umfüllung in dem Tiegel vorgenommen, während das Kupferoxyd im zweiten Versuche in dem Platinkolben mit Kugelhöhren aufgelöst ward. In jedem Falle wurden sowohl Salpeter- wie Schwefelsäure in der Weise hinzugesetzt, dafs die Bedingungen ähnlich denen der vorhergehenden Synthesen waren. Das Kupfersulfat, welches BAUBIGNY in seinen Analysen angewandt hatte, war auf ziemlich ähnlichem Wege dargestellt, und deshalb ist in dieser Hinsicht sein Resultat mit diesen vergleichbar.

### Synthese von Kupfersulfat aus Kupferoxyd.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.<sup>1</sup>

Nummer des Versuchs	Angewandtes Kupferoxyd	Gefundenes Kupfersulfat	Procente Kupferoxyd im Kupfersulfat
	Gramm	Gramm	
43	1.0084	2.0235	49.853
44	2.7292	5.4770	49.830
45	1.0144	2.0350	49.848
Mittel .....			49.838
Theorie für Cu = 63.6 .....			49.856
" " Cu = 63.34 .....			49.774
BAUBIGNYS Resultat .....			49.815

Die verhältnismäfsig nahe Übereinstimmung zwischen dem Mittel und dem theoretischen Wert ist allein die Folge einer Ausgleichung von entgegengesetzt wirkenden Fehlern. Diese Thatsache wird im folgenden Abschnitt deutlicher hervortreten.

<sup>1</sup> Spezifisches Gewicht von CuO = 6.3; von CuSO<sub>4</sub> = 3.61.

Um zu beweisen, daß kein Material mechanisch während der Synthesen verloren gegangen war, wurde die letzte Probe von Kupfersulfat aus jeder der zwei Reihen der Elektrolyse unterworfen. Das Resultat einer dieser Elektrolysen ist schon in Versuch 16 angegeben worden; die andere lieferte 0.8096 g an Metall aus 2.0350 g des Sulfates, oder 39.78 Procent an Kupfer.

Es ist ersichtlich, daß unreines Kupfersulfat, welches in dieser Weise dargestellt ist, etwa 39.784 Procent Kupfer enthält und etwa 49.838 Procent an gewöhnlichem Kupferoxyd. Damit ist gesagt, 39.784 Teile Kupfer entsprachen 10.054 Teilen des Restes im Kupferoxyd. In der Annahme, daß dieser Rest allein aus Sauerstoff besteht, würde das Atomgewicht des Kupfers 63.312 betragen. Aber bei Vergleichung der Menge 10.054 mit der Menge an Schwefelsäure-Anhydrid, die sich aus der Differenz ergibt, 50.162, wird es klar, daß ein bedeutender Fehler in der ersteren Zahl vorhanden ist. Dieser Fehler wird noch augenscheinlicher, wenn Rücksicht auf die eingeschlossene Säure genommen wird.

Diese Schlusfolgerungen stützen sich allerdings auf Daten von ziemlich unsicherer Genauigkeit; aber der Fehler ist nichtsdestoweniger so bedeutend, daß er selbst in noch gröberen Analysen, als diese, sich bemerklich machen würde. Die ausführliche Erörterung der Resultate sowohl als des abweichenden Wertes, den BAUBIGNYS Analysen ergaben, muß auf den nächsten Abschnitt verschoben werden. Die Bedenken, die durch die soeben besprochenen Daten noch wuchsen, lieferten einen wertvollen Anlaß zum Studium des Kupferoxydes.

### III. Analyse von Kupferoxyd.

Ohne Hinzuziehung der Resultate aus dem Kupfersulfat besitzen HAMPES Oxydbestimmungen wenig mehr Gewicht, als diejenigen irgend eines anderen Forschers. Es soll daran erinnert werden, daß die Werte für das Atomgewicht des Kupfers, wie sie sich aus dieser Quelle ableiten, von 63.1 bis 63.5 gewechselt haben. Eine solche Schwankung allein, ohne das bestätigende Beweismaterial, welches eben zuvor gebracht wurde, ist genügend, um irgend einen unentdeckten Fehler im Kupferoxyd zu vermuten.

In der Hoffnung, den möglichen Fehler zu entdecken, wurde eine Anzahl von Analysen dieses Körpers unter wechselnden Bedingungen

Um zu beweisen, daß kein Material mechanisch während der Synthesen verloren gegangen war, wurde die letzte Probe von Kupfersulfat aus jeder der zwei Reihen der Elektrolyse unterworfen. Das Resultat einer dieser Elektrolysen ist schon in Versuch 16 angegeben worden; die andere lieferte 0.8096 g an Metall aus 2.0350 g des Sulfates, oder 39.78 Procent an Kupfer.

Es ist ersichtlich, daß unreines Kupfersulfat, welches in dieser Weise dargestellt ist, etwa 39.784 Procent Kupfer enthält und etwa 49.838 Procent an gewöhnlichem Kupferoxyd. Damit ist gesagt, 39.784 Teile Kupfer entsprachen 10.054 Teilen des Restes im Kupferoxyd. In der Annahme, daß dieser Rest allein aus Sauerstoff besteht, würde das Atomgewicht des Kupfers 63.312 betragen. Aber bei Vergleichung der Menge 10.054 mit der Menge an Schwefelsäure-Anhydrid, die sich aus der Differenz ergibt, 50.162, wird es klar, daß ein bedeutender Fehler in der ersteren Zahl vorhanden ist. Dieser Fehler wird noch augenscheinlicher, wenn Rücksicht auf die eingeschlossene Säure genommen wird.

Diese Schlusfolgerungen stützen sich allerdings auf Daten von ziemlich unsicherer Genauigkeit; aber der Fehler ist nichtsdestoweniger so bedeutend, daß er selbst in noch gröberen Analysen, als diese, sich bemerklich machen würde. Die ausführliche Erörterung der Resultate sowohl als des abweichenden Wertes, den BAUBIGNYS Analysen ergaben, muß auf den nächsten Abschnitt verschoben werden. Die Bedenken, die durch die soeben besprochenen Daten noch wuchsen, lieferten einen wertvollen Anlaß zum Studium des Kupferoxydes.

### III. Analyse von Kupferoxyd.

Ohne Hinzuziehung der Resultate aus dem Kupfersulfat besitzen HAMPES Oxydbestimmungen wenig mehr Gewicht, als diejenigen irgend eines anderen Forschers. Es soll daran erinnert werden, daß die Werte für das Atomgewicht des Kupfers, wie sie sich aus dieser Quelle ableiten, von 63.1 bis 63.5 gewechselt haben. Eine solche Schwankung allein, ohne das bestätigende Beweismaterial, welches eben zuvor gebracht wurde, ist genügend, um irgend einen unentdeckten Fehler im Kupferoxyd zu vermuten.

In der Hoffnung, den möglichen Fehler zu entdecken, wurde eine Anzahl von Analysen dieses Körpers unter wechselnden Bedingungen

und mit verschiedenen Proben von Material angestellt. Man fand keine Schwierigkeit, Resultate zu erhalten, welche so weit voneinander abweichen, wie die oben erwähnten. Teilweise war die Ursache dieser Abweichung eine Folge von Verschiedenheiten in der Darstellungsweise und teilweise von Verschiedenheiten in der Temperatur und Spannung der umgebenden Luft<sup>1</sup> während des Glühens. Kupferoxyd, welches bei sehr dunkler Rotglut bis zu konstantem Gewicht erhitzt worden war, verlor eine sehr merkliche Menge an Material beim Erhitzen auf die höchsten Temperaturen, welche Hartglas ertragen kann. Andererseits ist es wohl bekannt, daß Kupfer, welches durch Wasserstoff bei möglichst niedrigen Temperaturen reduziert ist, beim Erhitzen zu heller Rotglut an Gewicht verliert. Einige Versuche von ERDMANN und MARCHAND<sup>2</sup> zeigen, daß das Auspumpen des Rohres zur Zeit der Wägung nur eine sehr geringe oder gar keine Änderung im Gewichte der Substanzen bewirkt; aber nach anderen,<sup>3</sup> sowie nach dem fünfzigsten Versuch unten, hat es den Anschein, als ob ein Auspumpen zur Zeit des Glühens eine einigermaßen bedeutendere Korrektur nötig macht. In diesem letzteren Falle war der Apparat notwendigerweise ziemlich kompliziert, um das Erhitzen und Wägen des Kupfers und seines Oxydes in einem Sprengel-Vakuum zu ermöglichen, aber die ausführliche Beschreibung des Kunstgriffes würde mehr Raum erfordern, als er es wert ist. In den vier vorhergehenden Versuchen war HAMPES Methode sorgfältig befolgt.

Die Darstellungsweise des Kupferoxydes war im wesentlichen die von HAMPE empfohlene und früher beschriebene.<sup>4</sup> In einigen Fällen wurde das basische Nitrat vor dem Glühen nicht mit Wasser ausgewaschen, während dies zu anderen Malen geschah. Im allgemeinen wurden nur Platingefäße benutzt. Verschiedene, ganz unbedeutende Modifikationen wurden beobachtet. Die wesentlichen Bedingungen, die man einhielt, sind die unveränderliche Benutzung des Nitrates zur Darstellung von Oxyd, und die veränderlichen Wärmegrade, welche beim Glühen angewandt wurden.

---

<sup>1</sup> Vgl. BAILEY und HOPKINS, *Journ. chem. soc. Trans.* (1890) 269. Ebenso SCHÜTZENBERGER, veröffentlicht im *Am. J. Sc.* [3] 26. 65.

<sup>2</sup> Loc. cit.

<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* 26. 461.

<sup>4</sup> *Proc. Am. Arts and Sc.* 25. 199.

und mit verschiedenen Proben von Material angestellt. Man fand keine Schwierigkeit, Resultate zu erhalten, welche so weit voneinander abweichen, wie die oben erwähnten. Teilweise war die Ursache dieser Abweichung eine Folge von Verschiedenheiten in der Darstellungsweise und teilweise von Verschiedenheiten in der Temperatur und Spannung der umgebenden Luft<sup>1</sup> während des Glühens. Kupferoxyd, welches bei sehr dunkler Rotglut bis zu konstantem Gewicht erhitzt worden war, verlor eine sehr merkliche Menge an Material beim Erhitzen auf die höchsten Temperaturen, welche Hartglas ertragen kann. Andererseits ist es wohlbekannt, daß Kupfer, welches durch Wasserstoff bei möglichst niedrigen Temperaturen reduziert ist, beim Erhitzen zu heller Rotglut an Gewicht verliert. Einige Versuche von ERDMANN und MARCHAND<sup>2</sup> zeigen, daß das Auspumpen des Rohres zur Zeit der Wägung nur eine sehr geringe oder gar keine Änderung im Gewichte der Substanzen bewirkt; aber nach anderen,<sup>3</sup> sowie nach dem fünfzigsten Versuch unten, hat es den Anschein, als ob ein Auspumpen zur Zeit des Glühens eine einigermaßen bedeutendere Korrektur nötig macht. In diesem letzteren Falle war der Apparat notwendigerweise ziemlich kompliziert, um das Erhitzen und Wägen des Kupfers und seines Oxydes in einem Sprengel-Vakuum zu ermöglichen, aber die ausführliche Beschreibung des Kunstgriffes würde mehr Raum erfordern, als er es wert ist. In den vier vorhergehenden Versuchen war HAMPES Methode sorgfältig befolgt.

Die Darstellungsweise des Kupferoxydes war im wesentlichen die von HAMPE empfohlene und früher beschriebene.<sup>4</sup> In einigen Fällen wurde das basische Nitrat vor dem Glühen nicht mit Wasser ausgewaschen, während dies zu anderen Malen geschah. Im allgemeinen wurden nur Platingefäße benutzt. Verschiedene, ganz unbedeutende Modifikationen wurden beobachtet. Die wesentlichen Bedingungen, die man einhielt, sind die unveränderliche Benutzung des Nitrates zur Darstellung von Oxyd, und die veränderlichen Wärmegrade, welche beim Glühen angewandt wurden.

---

<sup>1</sup> Vgl. BAILEY und HOPKINS, *Journ. chem. soc. Trans.* (1890) 269. Ebenso SCHÜTZENBERGER, veröffentlicht im *Am. J. Sc.* [3] 26. 65.

<sup>2</sup> Loc. cit.

<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* 26. 461.

<sup>4</sup> *Proc. Am. Arts and Sc.* 25. 199.

### Analyse von Kupferoxyd.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

No. des Versuchs	CuO bei dunkl. Rotglut 550° <sup>+</sup>	CuO 750° ?	Gefund. Cu 400° <sup>+</sup>	Gefund. Cu 550° <sup>+</sup>	Gefund. Cu 750° ?	Atomgewicht des Kupfers O : Cu = 16 : x
	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm	
46	2.08491	—	—	1.66405	—	63.26
47	1.11936	1.11851	—	0.89355	—	zw. 63.29 u. 63.53
48	1.06300	1.06253	[0.8490]	—	0.84831	„ 63.23 „ [63.62]
49	1.91703	1.91656	—	—	1.52980	„ 63.20 „ 63.29
50	2.62410	Im Vakuum geglüht		2.09560	—	63.44
Gesamt-Mittel						[63.37]

Das Mittel aus so wenig gleichwertigen Resultaten kann natürlicherweise keine wichtige Bedeutung haben, aber es ist interessant, das Nahekommen an den alten Wert des Atomgewichtes hervorzuheben. Der hohe Wert, den Versuch 48 liefert, ist offenbar nur eine Ausgleichung verschiedener Fehler. In Versuch 48 und 49, den zwei einzigen, in denen beide Substanzen bis zu heller Rotglut erhitzt wurden, lieferten 2.97909 g Kupferoxyd 2.37811 g metallisches Kupfer. Wenn man aus diesen Zahlen das Atomgewicht des Kupfers berechnet, erhält man den Wert 63.313, welcher vergleichbar ist mit dem Resultat 63.312, das sich indirekt durch Synthese des Sulfats ergab, und ferner mit der Zahl 63.346, welche durch HAMPE festgestellt war. Die absolute Gleichheit der ersten beiden Zahlen muß dem Zufall zugeschrieben werden, da die Übereinstimmung in den einzelnen Resultaten nicht vollkommen war.

Diese Resultate deuteten wiederum auf das Vorhandensein einer flüchtigen Verunreinigung im Kupferoxyd hin, aber kein Beweis war dafür beigebracht, daß die Verunreinigung vollkommen bei der Temperatur einer wirklich hellen Rotglut fortgetrieben war. Die Feststellung dieses Punktes sowohl wie die Natur der eingeschlossenen Substanz wurde ein Gegenstand von großer Wichtigkeit.

### Prüfungen auf Verunreinigungen.

Die erste Annahme war die mögliche Einschließung einer geringen Wassermenge.<sup>1</sup> Um diese Voraussetzung einem Beweise zu unterwerfen, konnte man reines Kupferoxyd bei Rotglut trocknen und

<sup>1</sup> Siehe MÜLLER-ERZBACH, *Jahresber.* (1885) 74.

### Analyse von Kupferoxyd.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

No. des Versuchs	CuO bei dunkl. Rotglut 550° <sup>+</sup>	CuO 750° ?	Gefund. Cu 400° <sup>+</sup>	Gefund. Cu 550° <sup>+</sup>	Gefund. Cu 750° ?	Atomgewicht des Kupfers O : Cu = 16 : x
	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm	
46	2.08491	—	—	1.66405	—	63.26
47	1.11936	1.11851	—	0.89355	—	zw. 63.29 u. 63.53
48	1.06300	1.06253	[0.8490]	—	0.84831	„ 63.23 „ [63.62]
49	1.91703	1.91656	—	—	1.52980	„ 63.20 „ 63.29
50	2.62410	Im Vakuum geglüht		2.09560	—	63.44
Gesamt-Mittel						[63.37]

Das Mittel aus so wenig gleichwertigen Resultaten kann natürlicherweise keine wichtige Bedeutung haben, aber es ist interessant, das Nahekommen an den alten Wert des Atomgewichtes hervorzuheben. Der hohe Wert, den Versuch 48 liefert, ist offenbar nur eine Ausgleichung verschiedener Fehler. In Versuch 48 und 49, den zwei einzigen, in denen beide Substanzen bis zu heller Rotglut erhitzt wurden, lieferten 2.97909 g Kupferoxyd 2.37811 g metallisches Kupfer. Wenn man aus diesen Zahlen das Atomgewicht des Kupfers berechnet, erhält man den Wert 63.313, welcher vergleichbar ist mit dem Resultat 63.312, das sich indirekt durch Synthese des Sulfats ergab, und ferner mit der Zahl 63.346, welche durch HAMPE festgestellt war. Die absolute Gleichheit der ersten beiden Zahlen muß dem Zufall zugeschrieben werden, da die Übereinstimmung in den einzelnen Resultaten nicht vollkommen war.

Diese Resultate deuteten wiederum auf das Vorhandensein einer flüchtigen Verunreinigung im Kupferoxyd hin, aber kein Beweis war dafür beigebracht, daß die Verunreinigung vollkommen bei der Temperatur einer wirklich hellen Rotglut fortgetrieben war. Die Feststellung dieses Punktes sowohl wie die Natur der eingeschlossenen Substanz wurde ein Gegenstand von großer Wichtigkeit.

### Prüfungen auf Verunreinigungen.

Die erste Annahme war die mögliche Einschließung einer geringen Wassermenge.<sup>1</sup> Um diese Voraussetzung einem Beweise zu unterwerfen, konnte man reines Kupferoxyd bei Rotglut trocknen und

<sup>1</sup> Siehe MÜLLER-ERZBACH, *Jahresber.* (1885) 74.

vermittelt Kohlenoxyd reduzieren, wobei natürlich alles eingeschlossene Wasser in Freiheit gesetzt worden wäre und hätte gewogen werden können.

Das Kupferoxyd, welches bei Ausführung dieses Vorsatzes benutzt wurde, stammte noch aus der Untersuchung über den Sauerstoff. Es war in der gewöhnlichen Weise dargestellt worden. Das Kohlenoxyd wurde aus Oxalsäure und Schwefelsäure bereitet, und nach einer vorläufigen Reinigung mit Kalilauge fing man das Gas über Wasser in einem Glas-Gasometer auf. Aus diesem Behälter wurde es durch sehr bedeutende Mengen von Kalilauge, dann über Chlorcalcium und rotglühenden Platinschwamm und endlich durch eine Schwefelsäureflasche und zwei Röhren mit Phosphorpentoxyd geleitet, bevor man es auf die zu reduzierende Substanz einwirken liefs.

In Versuch 53 — welchen man als typischen Versuch betrachten kann — wurden 15 g des Kupferoxydes, die in einer Hartglasröhre enthalten waren, bei Rotglut in einem Strom von reiner Luft 45 Minuten lang getrocknet. Ein kleines gewogenes Phosphorpentoxydrohr wurde nun mit dem Ende verbunden, und der Luftstrom wurde noch über eine Stunde hindurchgeleitet.

	Gramm
Gewicht des Rohres vor dem Verbinden	= 55.1920
"      "      "      nach      "      "	= 55.1922

Die Temperatur änderte sich zwischen den beiden Wägungen von 15<sup>o</sup>.7 auf 16<sup>o</sup>.8, was eine Korrektion von — 0.001 für das letztere Gewicht nötig machte. Das Rohr nahm deshalb nur um <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Milligramm an Gewicht zu, ein Beweis, daß das Kupferoxyd einen konstanten hygroskopischen Zustand erreicht hatte.

Während der nun folgenden Reduktion mit Kohlenoxyd wurde die Trockenröhre wieder mit dem Apparat verbunden. Vor der letzten Wägung des Rohres wurde alles Kohlenoxyd durch reine Luft ausgetrieben. Das Rohr wog 55.2177 g, was eine Zunahme von 0.0255 g oder 0.017 Procente des Gewichtes an Kupferoxyd anzeigt.

Zwei ähnliche Versuche führten zu gleichen Resultaten.

#### Reduktion des Kupferoxydes durch Kohlenoxyd.

Nummer des Versuchs	Angewandtes CuO	Gebildetes Wasser	Volum des Kohlenoxydes	Gewicht an Wasser für 10 Gramm CuO
	Gramm	Gramm	Liter	Gramm
51	6.90	0.0105	—	0.0152
52	20.00	0.0347	—	0.0173
53	15.00	0.0255	5.5	0.0170

vermittelst Kohlenoxyd reduzieren, wobei natürlich alles eingeschlossene Wasser in Freiheit gesetzt worden wäre und hätte gewogen werden können.

Das Kupferoxyd, welches bei Ausführung dieses Vorsatzes benutzt wurde, stammte noch aus der Untersuchung über den Sauerstoff. Es war in der gewöhnlichen Weise dargestellt worden. Das Kohlenoxyd wurde aus Oxalsäure und Schwefelsäure bereitet, und nach einer vorläufigen Reinigung mit Kalilauge fing man das Gas über Wasser in einem Glas-Gasometer auf. Aus diesem Behälter wurde es durch sehr bedeutende Mengen von Kalilauge, dann über Chlorcalcium und rotglühenden Platinschwamm und endlich durch eine Schwefelsäureflasche und zwei Röhren mit Phosphorpentoxyd geleitet, bevor man es auf die zu reduzierende Substanz einwirken liefs.

In Versuch 53 — welchen man als typischen Versuch betrachten kann — wurden 15 g des Kupferoxydes, die in einer Hartglasröhre enthalten waren, bei Rotglut in einem Strom von reiner Luft 45 Minuten lang getrocknet. Ein kleines gewogenes Phosphorpentoxydrohr wurde nun mit dem Ende verbunden, und der Luftstrom wurde noch über eine Stunde hindurchgeleitet.

	Gramm
Gewicht des Rohres vor dem Verbinden	= 55.1920
"      "      "      nach      "      "	= 55.1922

Die Temperatur änderte sich zwischen den beiden Wägungen von 15<sup>o</sup>.7 auf 16<sup>o</sup>.8, was eine Korrektion von — 0.001 für das letztere Gewicht nötig machte. Das Rohr nahm deshalb nur um <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Milligramm an Gewicht zu, ein Beweis, daß das Kupferoxyd einen konstanten hygroskopischen Zustand erreicht hatte.

Während der nun folgenden Reduktion mit Kohlenoxyd wurde die Trockenröhre wieder mit dem Apparat verbunden. Vor der letzten Wägung des Rohres wurde alles Kohlenoxyd durch reine Luft ausgetrieben. Das Rohr wog 55.2177 g, was eine Zunahme von 0.0255 g oder 0.017 Procente des Gewichtes an Kupferoxyd anzeigt.

Zwei ähnliche Versuche führten zu gleichen Resultaten.

#### Reduktion des Kupferoxydes durch Kohlenoxyd.

Nummer des Versuchs	Angewandtes CuO	Gebildetes Wasser	Volum des Kohlenoxydes	Gewicht an Wasser für 10 Gramm CuO
	Gramm	Gramm	Liter	Gramm
51	6.90	0.0105	—	0.0152
52	20.00	0.0347	—	0.0173
53	15.00	0.0255	5.5	0.0170

Nichts in diesen Resultaten bewies, daß das Wasser nicht durch Oxydation von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen, die möglicherweise im Kohlenoxyd enthalten waren, gebildet war, und in der That bewies die weitere Untersuchung, daß es aus dieser Quelle stammte. Das metallische Kupfer aus dem letzten Versuch wurde sofort durch einen Strom von reiner trockener Luft oxydiert und noch einmal mit Kohlenoxyd reduziert. Vier Liter des Gases, welche zur Reduktion des teilweise rückoxydierten Kupfers verbraucht wurden, lieferten 19.3 Milligramm Wasser. Da dieses Wasser nicht wohl aus dem oxydierten Kupfer herkommen konnte, mußte es allein durch Verunreinigungen des Kohlenoxyds erhalten worden sein. Die Quantität stimmt nahe mit der Menge, 18.3 Milligramm, überein, welche man aus dem Volum des verbrauchten Gases auf Grundlage der vorhergehenden Resultate zu finden erwartet haben würde. In Anbetracht des Umstandes, daß die Gasvolumen nicht sehr genau gemessen waren, ist der Unterschied nicht größer, als der Versuchsfehler. Deshalb kann man mit Sicherheit schließen, daß das Kohlenoxyd etwa vier Hundertstel Procent Wasserstoff an Gewicht enthielt, daß aber das Kupferoxyd bei Rotglut keine merkliche Menge an Wasser zurückhielt.

Versuche 54 und 55. — Der Gedanke, daß etwas Kupfernitrat unzersetzt im Kupferoxyd zurückbleiben könne, ist augenscheinlich kein neuer, da fast jeder Forscher über diesen Gegenstand auf Salpetersäure in dem während der Reduktion gebildeten Wasser prüfte. Es schien indes möglich, daß die Salpetersäure ebensogut wie das Kupferoxyd reduziert werden könne, und daß deshalb jene Prüfung kein genügendes Kriterium zu sein brauchte. Demgemäß wurden 5 g Kupferoxyd in sehr reiner verdünnter Schwefelsäure gelöst, und aus der Mischung wurden verschiedene Wassermengen nacheinander abdestilliert. Nach dem Einengen auf ein geringes Volum in einer Platinschale erwiesen sich die Destillate als neutral gegen Methylorange und als sauer gegen Phenolphthalein. Wenn man die Menge an Normal-Alkali, welche zur Neutralisation dieser Säuremenge nötig war, bestimmt hatte, fügte man Salzsäure hinzu, und die vorhandene Schwefelsäure wurde als Bariumsulfat bestimmt. Da das Gewicht von Bariumsulfat (3.7 mg) nahezu der angewandten Menge an Alkali (0.39 ccm einer Zehntelnormallösung) äquivalent war, da ferner durch die empfindlichsten Reaktionen im Filtrat keine Salpetersäure gefunden wurde, und da eine sehr merkliche Menge an Kupfer sich daselbst nachweisen liefs, so kann man billigerweise

Nichts in diesen Resultaten bewies, daß das Wasser nicht durch Oxydation von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen, die möglicherweise im Kohlenoxyd enthalten waren, gebildet war, und in der That bewies die weitere Untersuchung, daß es aus dieser Quelle stammte. Das metallische Kupfer aus dem letzten Versuch wurde sofort durch einen Strom von reiner trockener Luft oxydiert und noch einmal mit Kohlenoxyd reduziert. Vier Liter des Gases, welche zur Reduktion des teilweise rückoxydierten Kupfers verbraucht wurden, lieferten 19.3 Milligramm Wasser. Da dieses Wasser nicht wohl aus dem oxydierten Kupfer herkommen konnte, mußte es allein durch Verunreinigungen des Kohlenoxyds erhalten worden sein. Die Quantität stimmt nahe mit der Menge, 18.3 Milligramm, überein, welche man aus dem Volum des verbrauchten Gases auf Grundlage der vorhergehenden Resultate zu finden erwartet haben würde. In Anbetracht des Umstandes, daß die Gasvolumen nicht sehr genau gemessen waren, ist der Unterschied nicht größer, als der Versuchsfehler. Deshalb kann man mit Sicherheit schließen, daß das Kohlenoxyd etwa vier Hundertstel Procent Wasserstoff an Gewicht enthielt, daß aber das Kupferoxyd bei Rotglut keine merkliche Menge an Wasser zurückhielt.

Versuche 54 und 55. — Der Gedanke, daß etwas Kupfernitrat unzersetzt im Kupferoxyd zurückbleiben könne, ist augenscheinlich kein neuer, da fast jeder Forscher über diesen Gegenstand auf Salpetersäure in dem während der Reduktion gebildeten Wasser prüfte. Es schien indes möglich, daß die Salpetersäure ebensogut wie das Kupferoxyd reduziert werden könne, und daß deshalb jene Prüfung kein genügendes Kriterium zu sein brauchte. Demgemäß wurden 5 g Kupferoxyd in sehr reiner verdünnter Schwefelsäure gelöst, und aus der Mischung wurden verschiedene Wassermengen nacheinander abdestilliert. Nach dem Einengen auf ein geringes Volum in einer Platinschale erwiesen sich die Destillate als neutral gegen Methylorange und als sauer gegen Phenolphthalein. Wenn man die Menge an Normal-Alkali, welche zur Neutralisation dieser Säuremenge nötig war, bestimmt hatte, fügte man Salzsäure hinzu, und die vorhandene Schwefelsäure wurde als Bariumsulfat bestimmt. Da das Gewicht von Bariumsulfat (3.7 mg) nahezu der angewandten Menge an Alkali (0.39 ccm einer Zehntelnormallösung) äquivalent war, da ferner durch die empfindlichsten Reaktionen im Filtrat keine Salpetersäure gefunden wurde, und da eine sehr merkliche Menge an Kupfer sich daselbst nachweisen liefs, so kann man billigerweise

schliessen, dafs Kupfersulfat mechanisch in feinen Tropfen übergetrieben worden war. Ein zweiter Versuch lieferte gleiche Resultate; so weit diese Prüfung in Betracht kam, konnte keine Salpetersäure im Kupferoxyd gefunden werden.

Versuch 56. — Die Tendenz verschiedener Oxyde, selbst bei hohen Temperaturen Kohlensäure zurückzuhalten, ist wohlbekannt. THUDICHUM<sup>1</sup> hat beobachtet, dafs, um Kupferoxyd völlig von dieser Verunreinigung zu befreien, es nötig ist, dasselbe im Vakuum zu glühen. Um diesen Punkt zu prüfen, so weit er für die vorliegende Untersuchung in Betracht kommt, wurde folgender Versuch angestellt. Nachdem zu 12 g Kupferoxyd eine geringe Menge Salpetersäure hinzugefügt worden war, wurde die Substanz allmählich auf Rotglut gebracht und 90 Minuten lang auf dieser Temperatur erhalten. Dann wurde das Material schleunigst in einen Kolben gespült, welcher mit einem verschlossenen Tropftrichter und zwei gebogenen Röhren versehen war. Eine der letzteren war mit zwei Proberöhren verbunden, welche eine klare Lösung von Baryumhydroxyd enthielten, und die zweite gestattete, einen gelinden Luftstrom durch den ganzen Apparat zu leiten. Bevor überhaupt Baryumhydroxyd oder Kupferoxyd eingefüllt wurden, befreite man natürlich alle Röhren und Kolben von Kohlendioxyd. Zum Schlusse liess man verdünnte gekochte Salzsäure in das Trichterrohr einfließen, das Kupferoxyd wurde gelöst und die Lösung allmählich zum Sieden gebracht. Ein geringer bläulicher Niederschlag von Kupferhydroxyd erschien nach einiger Zeit in der ersten Proberöhre, während die zweite vollkommen klar blieb. Der Überschuss an Baryumhydroxyd in der ersten Röhre wurde schnell mit schwacher Salzsäure und Phenolphthalein neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Die Abwesenheit von Baryum in diesem Niederschlag bewies das Nichtvorhandensein von Kohlendioxyd im Kupferoxyd.

Um die Richtigkeit der Methode zu prüfen, wurden 3.4 Milligramm Natriumkarbonat durch das Trichterrohr zu dem Kupferchlorid hinzugefügt. Diese Quantität lieferte nur ein Zehntel der Menge an Kohlensäure, welche nötig ist, den Unterschied zwischen den in Frage kommenden Atomgewichten des Kupfers zu erklären; aber sie brachte trotzdem einen schweren weissen Niederschlag in beiden neugefüllten Baryumhydroxyd-Röhren hervor. Bei der Untersuchung ergab der Niederschlag grosse Mengen an Baryum; deshalb

---

<sup>1</sup> *Chem. soc. Journ.* (1876) [2] 364.

schliessen, dafs Kupfersulfat mechanisch in feinen Tropfen übergetrieben worden war. Ein zweiter Versuch lieferte gleiche Resultate; so weit diese Prüfung in Betracht kam, konnte keine Salpetersäure im Kupferoxyd gefunden werden.

Versuch 56. — Die Tendenz verschiedener Oxyde, selbst bei hohen Temperaturen Kohlensäure zurückzuhalten, ist wohlbekannt. THUDICHUM<sup>1</sup> hat beobachtet, dafs, um Kupferoxyd völlig von dieser Verunreinigung zu befreien, es nötig ist, dasselbe im Vakuum zu glühen. Um diesen Punkt zu prüfen, so weit er für die vorliegende Untersuchung in Betracht kommt, wurde folgender Versuch angestellt. Nachdem zu 12 g Kupferoxyd eine geringe Menge Salpetersäure hinzugefügt worden war, wurde die Substanz allmählich auf Rotglut gebracht und 90 Minuten lang auf dieser Temperatur erhalten. Dann wurde das Material schleunigst in einen Kolben gespült, welcher mit einem verschlossenen Tropftrichter und zwei gebogenen Röhren versehen war. Eine der letzteren war mit zwei Proberöhren verbunden, welche eine klare Lösung von Baryumhydroxyd enthielten, und die zweite gestattete, einen gelinden Luftstrom durch den ganzen Apparat zu leiten. Bevor überhaupt Baryumhydroxyd oder Kupferoxyd eingefüllt wurden, befreite man natürlich alle Röhren und Kolben von Kohlendioxyd. Zum Schlusse liess man verdünnte gekochte Salzsäure in das Trichterrohr einfließen, das Kupferoxyd wurde gelöst und die Lösung allmählich zum Sieden gebracht. Ein geringer bläulicher Niederschlag von Kupferhydroxyd erschien nach einiger Zeit in der ersten Proberöhre, während die zweite vollkommen klar blieb. Der Überschuss an Baryumhydroxyd in der ersten Röhre wurde schnell mit schwacher Salzsäure und Phenolphthalein neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Die Abwesenheit von Baryum in diesem Niederschlag bewies das Nichtvorhandensein von Kohlendioxyd im Kupferoxyd.

Um die Richtigkeit der Methode zu prüfen, wurden 3.4 Milligramm Natriumkarbonat durch das Trichterrohr zu dem Kupferchlorid hinzugefügt. Diese Quantität lieferte nur ein Zehntel der Menge an Kohlensäure, welche nötig ist, den Unterschied zwischen den in Frage kommenden Atomgewichten des Kupfers zu erklären; aber sie brachte trotzdem einen schweren weissen Niederschlag in beiden neugefüllten Baryumhydroxyd-Röhren hervor. Bei der Untersuchung ergab der Niederschlag grosse Mengen an Baryum; deshalb

---

<sup>1</sup> *Chem. soc. Journ.* (1876) [2] 364.

war die Methode durchaus geeignet, zu beweisen, daß die Absorption von Kohlensäure durch Kupferoxyd nicht der Fehler war, um dessen Aufsuchung es sich handelte.

Versuch 57. — Obwohl es sehr unwahrscheinlich erschien, daß Kupferoxyd auch nur Spuren eines höheren Oxydes nach dem Glühen bei Rotglut enthalten könne, war ein Beweis dieses Punktes doch nicht vorhanden. Demgemäß wurden 4 g des Körpers mit reiner Salzsäure in einem Apparate gekocht, der dem letzteren ziemlich ähnlich war, und in welchem alle Verbindungen aus angeschmolzenem oder eingeschliffenem Glas bestanden. Die Dämpfe wurden durch einen Rückflusskühler in Kugeln geleitet, welche mit einer starken abgekühlten Lösung von Jodkalium gefüllt waren. Die ganz geringe Jodmenge, welche nach einiger Zeit in Freiheit gesetzt wurde, ward vermittelst Natriumthiosulfat bestimmt. Diese Menge entsprach 0.05 Milligramm Sauerstoff, aber selbst das rührte unzweifelhaft von etwas Kupfer in den nicht kondensierten Tröpfchen her. Acht Zehntel Milligramm Kaliumdichromat, welche später dem Kupferchlorid beigelegt wurden, setzten auf einmal mehr als die doppelte Menge Halogen in den Kugeln in Freiheit: ein Beweis, daß die Methode für den Zweck richtig war. Die Resultate beweisen die Abwesenheit einer wesentlichen Menge eines höheren Oxydes oder oxydierten Stickstoffs im gewöhnlichen Kupferoxyd.

#### Bestimmung von eingeschlossenen Gasen.

Nach so vielem negativen Beweismaterial blieb als einzige Voraussetzung, welche die Abweichung im Atomgewicht des Kupfers, wie es sich aus dem Kupferoxyd ableitete, erklären konnte, nur übrig, daß der Körper Gase einschloß. Der Gedanke ist keineswegs neu. Schon im Jahre 1842 zeigten ERDMANN und MARCHAND,<sup>1</sup> daß wenigstens eine geringe Luftmenge von der Substanz kondensiert war. Im Jahre 1868 fanden FRANKLAND und ARMSTRONG,<sup>2</sup> daß Kupferoxyd, welches aus dem Nitrat dargestellt war, sowohl Kohlensäure wie Stickstoff enthält. HILDITSCH<sup>3</sup> stellt fest, daß Sauerstoff von Kupferoxyd bei Rotglut eingeschlossen wird, und bringt die Wirkung dieser Verunreinigung für das Atomgewicht des Sauerstoffs in Rechnung, ohne

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* **26**, 461.

<sup>2</sup> *Chem. Soc. Journ.* **21**, 89, 93 (1868)

<sup>3</sup> *Chem. News.* **49**, 37 (1884).

war die Methode durchaus geeignet, zu beweisen, daß die Absorption von Kohlensäure durch Kupferoxyd nicht der Fehler war, um dessen Aufsuchung es sich handelte.

Versuch 57. — Obwohl es sehr unwahrscheinlich erschien, daß Kupferoxyd auch nur Spuren eines höheren Oxydes nach dem Glühen bei Rotglut enthalten könne, war ein Beweis dieses Punktes doch nicht vorhanden. Demgemäß wurden 4 g des Körpers mit reiner Salzsäure in einem Apparate gekocht, der dem letzteren ziemlich ähnlich war, und in welchem alle Verbindungen aus angeschmolzenem oder eingeschliffenem Glas bestanden. Die Dämpfe wurden durch einen Rückflusskühler in Kugeln geleitet, welche mit einer starken abgekühlten Lösung von Jodkalium gefüllt waren. Die ganz geringe Jodmenge, welche nach einiger Zeit in Freiheit gesetzt wurde, ward vermittelst Natriumthiosulfat bestimmt. Diese Menge entsprach 0.05 Milligramm Sauerstoff, aber selbst das rührte unzweifelhaft von etwas Kupfer in den nicht kondensierten Tröpfchen her. Acht Zehntel Milligramm Kaliumdichromat, welche später dem Kupferchlorid beigelegt wurden, setzten auf einmal mehr als die doppelte Menge Halogen in den Kugeln in Freiheit: ein Beweis, daß die Methode für den Zweck richtig war. Die Resultate beweisen die Abwesenheit einer wesentlichen Menge eines höheren Oxydes oder oxydierten Stickstoffs im gewöhnlichen Kupferoxyd.

#### Bestimmung von eingeschlossenen Gasen.

Nach so vielem negativen Beweismaterial blieb als einzige Voraussetzung, welche die Abweichung im Atomgewicht des Kupfers, wie es sich aus dem Kupferoxyd ableitete, erklären konnte, nur übrig, daß der Körper Gase einschloß. Der Gedanke ist keineswegs neu. Schon im Jahre 1842 zeigten ERDMANN und MARCHAND,<sup>1</sup> daß wenigstens eine geringe Luftmenge von der Substanz kondensiert war. Im Jahre 1868 fanden FRANKLAND und ARMSTRONG,<sup>2</sup> daß Kupferoxyd, welches aus dem Nitrat dargestellt war, sowohl Kohlensäure wie Stickstoff enthält. HILDITSCH<sup>3</sup> stellt fest, daß Sauerstoff von Kupferoxyd bei Rotglut eingeschlossen wird, und bringt die Wirkung dieser Verunreinigung für das Atomgewicht des Sauerstoffs in Rechnung, ohne

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* **26**, 461.

<sup>2</sup> *Chem. Soc. Journ.* **21**, 89, 93 (1868)

<sup>3</sup> *Chem. News.* **49**, 37 (1884).

überhaupt irgendwelche experimentelle Daten anzuführen. Neuerdings hat MORLEY<sup>1</sup> gefunden, daß Kupferoxyd im leeren Raum langsam ein Gas abgibt. Es ist eine bemerkenswerte Thatsache, daß Kupferoxyd fast ebenso brauchbar ist wie ein Platin, um das Stossen während des Siedens zu vermeiden.

Die einfachste und sicherste Methode, um ein eingeschlossenes Gas in Freiheit zu setzen, ist die, das Kupferoxyd vollständig in einer reinen Säure aufzulösen. Es ist auf keine Weise sicher, daß unbestimmtes Erhitzen im leeren Raum das Ziel erreichen lassen würde. Verschiedene Arten von Apparaten, welche mehr oder weniger für den vorliegenden Zweck geeignet waren, wurden der Reihe nach konstruiert, und mit ihrer Hülfe wurde bewiesen, daß manche Proben von Kupferoxyd bedeutende Mengen eines gasförmigen Körpers einschliessen. Nahezu fünfzig Bestimmungen wurden ausgeführt.



Fig. 1

Gemäß der ersten Methode wurde ein Rohr von der Form, wie sie Fig. 1 zeigt, am Ende mit frisch geglühtem Kupferoxyd, und im mittleren Teile mit reiner ausgekochter Schwefelsäure gefüllt. Nachdem das Ganze vollkommen mit Hülfe einer SPRENGEL'Schen Pumpe luftleer gemacht worden war, liefs man die Flüssigkeit mit der festen Substanz in Berührung kommen, und das augenscheinlich in Freiheit gesetzte Gas wurde ausgepumpt und gemessen. Aber der Vorgang war natürlich nur ein recht oberflächlicher, und kein langes Stehen oder heftiges Schütteln konnte eine vollständigere Umsetzung herbeiführen. Drei Versuche zeigten an, daß wenigstens eine geringe Gasmenge, welche hauptsächlich Stickstoff zu sein schien, in Freiheit gesetzt wurde. Da es schwer zu entscheiden war, wie viel Kupferoxyd damit verbunden gewesen, liefs man diese Methode fallen.

Hiernach wurde verdünntere ausgekochte Schwefelsäure angewandt; und der Apparat wurde nach dem Auspumpen, aber vor

<sup>1</sup> Amer. J. sc. 41, 231. März 1891.

überhaupt irgendwelche experimentelle Daten anzuführen. Neuerdings hat MORLEY<sup>1</sup> gefunden, daß Kupferoxyd im leeren Raum langsam ein Gas abgibt. Es ist eine bemerkenswerte Thatsache, daß Kupferoxyd fast ebenso brauchbar ist wie ein Platin, um das Stossen während des Siedens zu vermeiden.

Die einfachste und sicherste Methode, um ein eingeschlossenes Gas in Freiheit zu setzen, ist die, das Kupferoxyd vollständig in einer reinen Säure aufzulösen. Es ist auf keine Weise sicher, daß unbestimmtes Erhitzen im leeren Raum das Ziel erreichen lassen würde. Verschiedene Arten von Apparaten, welche mehr oder weniger für den vorliegenden Zweck geeignet waren, wurden der Reihe nach konstruiert, und mit ihrer Hülfe wurde bewiesen, daß manche Proben von Kupferoxyd bedeutende Mengen eines gasförmigen Körpers einschliessen. Nahezu fünfzig Bestimmungen wurden ausgeführt.



Fig. 1

Gemäß der ersten Methode wurde ein Rohr von der Form, wie sie Fig. 1 zeigt, am Ende mit frisch geglühtem Kupferoxyd, und im mittleren Teile mit reiner ausgekochter Schwefelsäure gefüllt. Nachdem das Ganze vollkommen mit Hülfe einer SPRENGEL'Schen Pumpe luftleer gemacht worden war, liefs man die Flüssigkeit mit der festen Substanz in Berührung kommen, und das augenscheinlich in Freiheit gesetzte Gas wurde ausgepumpt und gemessen. Aber der Vorgang war natürlich nur ein recht oberflächlicher, und kein langes Stehen oder heftiges Schütteln konnte eine vollständigere Umsetzung herbeiführen. Drei Versuche zeigten an, daß wenigstens eine geringe Gasmenge, welche hauptsächlich Stickstoff zu sein schien, in Freiheit gesetzt wurde. Da es schwer zu entscheiden war, wie viel Kupferoxyd damit verbunden gewesen, liefs man diese Methode fallen.

Hiernach wurde verdünntere ausgekochte Schwefelsäure angewandt; und der Apparat wurde nach dem Auspumpen, aber vor

<sup>1</sup> Amer. J. sc. 41, 231. März 1891.

dem Mischen von Säure und Base, zugeschmolzen. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade digeriert, bis die Einwirkung nahezu oder ganz vollendet war. Man fand, daß die Beendigung der Reaktion bedeutend erleichtert wurde durch heftiges Schütteln in dem Moment, wenn die Säure auf das Kupferoxyd gegossen wurde, weil die Substanzen sonst unvermeidlich eine harte Kruste bildeten, welche sich sehr langsam auflöste. In einem oder zwei Fällen wurde eine geringe Menge von unverändertem Kupferoxyd gewogen und von der ursprünglichen Quantität abgezogen.

Die auftretende Gasentwicklung war im Anfang sehr heftig; aber diese Heftigkeit kann teilweise eine Folge des Siedens gewesen sein, welches vielleicht durch die chemische Reaktionswärme hervorgerufen war. Die Röhren wurden unter ausgekochtem Wasser oder Quecksilber geöffnet und das Gas mit Hilfe HEMPELScher Büretten analysiert, welche für Genauigkeit bei Benutzung sehr geringer Gas-mengen etwas abgeändert waren. Die Menge des Gases, welche durch Kalilauge nicht absorbiert worden war, wohl aber von Pyrogallol absorbiert wurde, ist in der unten angeführten Tabelle als Sauerstoff angegeben. Der Rest, welcher sich nicht verbrennen liefs, erlitt keine Volumverminderung nach Hinzufügung von Sauerstoff und erschien vollkommen indifferent; deshalb bestand er unzweifelhaft aus Stickstoff. Um die Pyrogallol-Lösung zu prüfen, wurden von Zeit zu Zeit Luftanalysen angestellt, und zwar mit befriedigenden Resultaten. Die Volumina wurden natürlich für Temperatur und Druck sowohl, wie für die Tension des Wasserdampfes korrigiert, bevor das Gewicht der Gase berechnet wurde. Die einzelnen Umstände wichen so wenig von dem Mittel, 24° C und 760 mm, ab, daß eine Angabe dieser Daten unwesentlich erscheint.

Der Einschluss eines indifferenten Gases durch Kupferoxyd war eine so auffallende Erscheinung, daß mehrere Versuche nötig waren, um Überzeugung zu verschaffen. Verschiedene Probeversuche wurden angestellt, um die Abwesenheit gelöster Luft in der Säure festzustellen. Der Umstand, daß nur eine sehr geringe Gasmenge im zweiten Versuch entwickelt wurde, ist ein gleichfalls wertvoller Beweis für diese Thatsache.

Die in Versuchen 58, 63 und 64 benutzte Substanz war vier Jahre alt, während das in Versuchen 59, 65, 66 und 67 angewandte Material frisch dargestellt worden war. Beide Proben waren aus Kupferoxynitrat bereitet, dagegen war die in Versuch 61 benutzte durch kaustisches Alkali gefällt worden. Die Röhren in No. 64 und

dem Mischen von Säure und Base, zugeschmolzen. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade digeriert, bis die Einwirkung nahezu oder ganz vollendet war. Man fand, daß die Beendigung der Reaktion bedeutend erleichtert wurde durch heftiges Schütteln in dem Moment, wenn die Säure auf das Kupferoxyd gegossen wurde, weil die Substanzen sonst unvermeidlich eine harte Kruste bildeten, welche sich sehr langsam auflöste. In einem oder zwei Fällen wurde eine geringe Menge von unverändertem Kupferoxyd gewogen und von der ursprünglichen Quantität abgezogen.

Die auftretende Gasentwicklung war im Anfang sehr heftig; aber diese Heftigkeit kann teilweise eine Folge des Siedens gewesen sein, welches vielleicht durch die chemische Reaktionswärme hervorgerufen war. Die Röhren wurden unter ausgekochtem Wasser oder Quecksilber geöffnet und das Gas mit Hilfe HEMPELScher Büretten analysiert, welche für Genauigkeit bei Benutzung sehr geringer Gas-mengen etwas abgeändert waren. Die Menge des Gases, welche durch Kalilauge nicht absorbiert worden war, wohl aber von Pyrogallol absorbiert wurde, ist in der unten angeführten Tabelle als Sauerstoff angegeben. Der Rest, welcher sich nicht verbrennen liefs, erlitt keine Volumverminderung nach Hinzufügung von Sauerstoff und erschien vollkommen indifferent; deshalb bestand er unzweifelhaft aus Stickstoff. Um die Pyrogallol-Lösung zu prüfen, wurden von Zeit zu Zeit Luftanalysen angestellt, und zwar mit befriedigenden Resultaten. Die Volumina wurden natürlich für Temperatur und Druck sowohl, wie für die Tension des Wasserdampfes korrigiert, bevor das Gewicht der Gase berechnet wurde. Die einzelnen Umstände wichen so wenig von dem Mittel, 24° C und 760 mm, ab, daß eine Angabe dieser Daten unwesentlich erscheint.

Der Einschluss eines indifferenten Gases durch Kupferoxyd war eine so auffallende Erscheinung, daß mehrere Versuche nötig waren, um Überzeugung zu verschaffen. Verschiedene Probeversuche wurden angestellt, um die Abwesenheit gelöster Luft in der Säure festzustellen. Der Umstand, daß nur eine sehr geringe Gasmenge im zweiten Versuch entwickelt wurde, ist ein gleichfalls wertvoller Beweis für diese Thatsache.

Die in Versuchen 58, 63 und 64 benutzte Substanz war vier Jahre alt, während das in Versuchen 59, 65, 66 und 67 angewandte Material frisch dargestellt worden war. Beide Proben waren aus Kupferoxynitrat bereitet, dagegen war die in Versuch 61 benutzte durch kaustisches Alkali gefällt worden. Die Röhren in No. 64 und

67 wurden unter Quecksilber geöffnet. In No. 64 war das Kupferoxyd 48 Stunden lang nach dem Glühen abgekühlt, während das Oxyd in No. 66 noch sehr heiß in das Rohr eingefüllt wurde.

### Eingeschlossenes Gas im Kupferoxyd.

#### Erste Versuchsreihe.

Numer des Versuchs	Gewicht von Kupferoxyd	Beim Glühen angewandtes Gefäß	Grad des Glühens	Unkorri- giertes Volum des ent- wickelten Gases	Volum von O <sub>2</sub> für 1 g CuO	Volum von N <sub>2</sub> für 1 g CuO	Gewichts- procente an Gas in CuO
	g			ccm	ccm	ccm	
58	4.35	Porzellan	Dunkl. Rotglut	2.70	0.03	0.59	0.075
59	3.12	Dopp. Platintiegel	Helle Rotglut	0.30	0.01	0.09	0.012
60	Leer	—	—	0.10	—	—	—
61	1.20	—	Nicht geglüht	3.5 CO <sub>2</sub>	Spur	Spur	—
62	Leer	—	—	0.10	—	—	—
63	1.20	Porzellan	Dunkl. Rotglut	0.73	0.03	0.58	0.073
64	2.20	„	„	1.34	0.03	0.58	0.073
65	2.00	„	„	0.8 ±	Spur	0.40	0.05 ±
66	3.20	Dopp. Platintiegel	„	1.70	0.05	0.48	0.064
67	2.10	Porzellan	„	1.13	0.00	0.53	0.065

Die Versuche wurden nicht fortgesetzt, weil man eine neue Methode gefunden hatte, welche weit weniger beschwerlich und weit direkter in ihrer Ausführung war. Gemäß der neuen Methode wurde das zu analysierende Kupferoxyd in ein Gefäß gebracht von der Form, wie sie Fig. 2 zeigt. Nachdem die Kugeln nahezu mit



Figur 2.

vollkommen ausgekochtem, warmem Wasser gefüllt waren, wurde der offene Mund des Gefäßes mit einer Luftpumpe verbunden, um jede mechanisch anhaftende Luft zu entfernen. Das Wasser wurde gewöhnlich mehrere Minuten lang unter vermindertem Druck zum

67 wurden unter Quecksilber geöffnet. In No. 64 war das Kupferoxyd 48 Stunden lang nach dem Glühen abgekühlt, während das Oxyd in No. 66 noch sehr heiß in das Rohr eingefüllt wurde.

### Eingeschlossenes Gas im Kupferoxyd.

#### Erste Versuchsreihe.

Numer des Versuchs	Gewicht von Kupferoxyd	Beim Glühen angewandtes Gefäß	Grad des Glühens	Unkorri- giertes Volum des ent- wickelten Gases	Volum von O <sub>2</sub> für 1 g CuO	Volum von N <sub>2</sub> für 1 g CuO	Gewichts- procente an Gas in CuO
	g			ccm	ccm	ccm	
58	4.35	Porzellan	Dunkl. Rotglut	2.70	0.03	0.59	0.075
59	3.12	Dopp. Platintiegel	Helle Rotglut	0.30	0.01	0.09	0.012
60	Leer	—	—	0.10	—	—	—
61	1.20	—	Nicht geglüht	3.5 CO <sub>2</sub>	Spur	Spur	—
62	Leer	—	—	0.10	—	—	—
63	1.20	Porzellan	Dunkl. Rotglut	0.73	0.03	0.58	0.073
64	2.20	„	„	1.34	0.03	0.58	0.073
65	2.00	„	„	0.8 ±	Spur	0.40	0.05 ±
66	3.20	Dopp. Platintiegel	„	1.70	0.05	0.48	0.064
67	2.10	Porzellan	„	1.13	0.00	0.53	0.065

Die Versuche wurden nicht fortgesetzt, weil man eine neue Methode gefunden hatte, welche weit weniger beschwerlich und weit direkter in ihrer Ausführung war. Gemäß der neuen Methode wurde das zu analysierende Kupferoxyd in ein Gefäß gebracht von der Form, wie sie Fig. 2 zeigt. Nachdem die Kugeln nahezu mit



Figur 2.

vollkommen ausgekochtem, warmem Wasser gefüllt waren, wurde der offene Mund des Gefäßes mit einer Luftpumpe verbunden, um jede mechanisch anhaftende Luft zu entfernen. Das Wasser wurde gewöhnlich mehrere Minuten lang unter vermindertem Druck zum

Sieden gebracht. Dann liefs man die Luft wieder ein, und das Gefäfs wurde ganz mit reinem ausgekochten Wasser angefüllt, für welchen Zweck es senkrecht aufgestellt wurde. Wenn man das Gefäfs wieder in seine gewöhnliche Lage gebracht hatte, wurde durch ein feines Trichterrohr Säure so hinzugefügt, dafs sie auf einmal auf das Oxyd einwirkte. Ein kurzer Glasstab in der grofsen Kugel, sowie fortwährendes Schütteln verhinderten die Bildung von Krusten.

In den am sorgfältigsten ausgeführten Versuchen wurden sowohl die Schwefelsäure wie das Wasser ausgekocht, aber wiederholte Prüfungen zeigten, dafs diese Vorsichtsmafsregel unnötig war. In einem Kontrollversuch entwickelten sogar gewöhnliches destilliertes Wasser und Schwefelsäure nur etwa ein Tausendstel Kubikcentimeter an Gas, während ausgekochtes Wasser, welches unabänderlich in den Bestimmungen benutzt wurde, mit ungekochter Schwefelsäure keine Spur auch nicht der feinsten Blasen lieferte.

Das bei der Lösung des Kupferoxydes entwickelte Gas sammelte sich hauptsächlich in der gröfsten Kugel an. Die Menge, die sich in den kleineren Kugeln sammelte, nahm ab im Verhältnis der wachsenden Entfernung von der ersteren, und nur eine ganz geringe Menge ging durch den offenen Mund verloren. Das Gas wurde in dem rechtsstehenden graduierten Rohr gemessen oder für die Analyse durch eine an demselben Ende befestigte Kautschuckverbindung abgezogen.

Der Apparat wurde späterhin modifiziert, um den geringen Verlust durch den offenen Mund zu vermeiden. Er bestand dann aus einem kleinen verschlossenen Kolben mit zwei konzentrischen Trichter-  
röhren und einem Leitungsrohr, welches mit einer Kautschukverbindung und einem Quetschhahn verschlossen war. Nachdem der ganze Apparat durch das weitere Trichterrohr mit ausgekochtem Wasser angefüllt worden, wurde das engere mit reiner Schwefelsäure gefüllt und schnell ins Innere des weiteren gebracht. Es ist klar, dafs nach dem Neigen des Kolbens der Verlust kleiner Bläschen auf ein Minimum hatte reduziert sein müssen, während der geringe ringförmige Raum zwischen den Trichterröhren völlig genügte, das angesetzte Wasser heraustreten zu lassen. Das Gas wurde für die Analyse unschwer durch das Leitungsrohr abgezogen, welches den glatten Kautschukstopfen gerade durchdrang.

Verschiedene Arten von Kupferoxyd wurden untersucht. Material, welches aus dem Karbonat oder durch Fällung aus dem Sulfat

Sieden gebracht. Dann liefs man die Luft wieder ein, und das Gefäfs wurde ganz mit reinem ausgekochten Wasser angefüllt, für welchen Zweck es senkrecht aufgestellt wurde. Wenn man das Gefäfs wieder in seine gewöhnliche Lage gebracht hatte, wurde durch ein feines Trichterrohr Säure so hinzugefügt, dafs sie auf einmal auf das Oxyd einwirkte. Ein kurzer Glasstab in der grofsen Kugel, sowie fortwährendes Schütteln verhinderten die Bildung von Krusten.

In den am sorgfältigsten ausgeführten Versuchen wurden sowohl die Schwefelsäure wie das Wasser ausgekocht, aber wiederholte Prüfungen zeigten, dafs diese Vorsichtsmafsregel unnötig war. In einem Kontrollversuch entwickelten sogar gewöhnliches destilliertes Wasser und Schwefelsäure nur etwa ein Tausendstel Kubikcentimeter an Gas, während ausgekochtes Wasser, welches unabänderlich in den Bestimmungen benutzt wurde, mit ungekochter Schwefelsäure keine Spur auch nicht der feinsten Blasen lieferte.

Das bei der Lösung des Kupferoxydes entwickelte Gas sammelte sich hauptsächlich in der gröfsten Kugel an. Die Menge, die sich in den kleineren Kugeln sammelte, nahm ab im Verhältnis der wachsenden Entfernung von der ersteren, und nur eine ganz geringe Menge ging durch den offenen Mund verloren. Das Gas wurde in dem rechtsstehenden graduierten Rohr gemessen oder für die Analyse durch eine an demselben Ende befestigte Kautschuckverbindung abgezogen.

Der Apparat wurde späterhin modifiziert, um den geringen Verlust durch den offenen Mund zu vermeiden. Er bestand dann aus einem kleinen verschlossenen Kolben mit zwei konzentrischen Trichter- röhren und einem Leitungsrohr, welches mit einer Kautschukver- bindung und einem Quetschhahn verschlossen war. Nachdem der ganze Apparat durch das weitere Trichterrohr mit ausgekochtem Wasser angefüllt worden, wurde das engere mit reiner Schwefel- säure gefüllt und schnell ins Innere des weiteren gebracht. Es ist klar, dafs nach dem Neigen des Kolbens der Verlust kleiner Bläschen auf ein Minimum hatte reduziert sein müssen, während der geringe ringförmige Raum zwischen den Trichterröhren völlig genügte, das angesetzte Wasser heraustreten zu lassen. Das Gas wurde für die Analyse unschwer durch das Leitungsrohr abgezogen, welches den glatten Kautschukstopfen gerade durchdrang.

Verschiedene Arten von Kupferoxyd wurden untersucht. Material, welches aus dem Karbonat oder durch Fällung aus dem Sulfat

erhalten worden war, entwickelte wenig oder kein Gas, wodurch es einen vortrefflichen Beweis für die Reinheit von Säure und Wasser erbrachte. Demgemäß wurden mit solchem Material von Zeit zu Zeit Kontrollversuche angestellt. Unter sonst gleichen Umständen wurde um so mehr Gas entwickelt, je reiner das Oxyd war; feste Verunreinigungen, wie Alkalisalze, schienen teilweise den Gaseinschlufs zu verhindern.

Die Gasvolumina sind ohne jede Korrektur gegeben, da Temperatur und Druck so nahezu konstant blieben, dafs die Beobachtungen nicht verzeichnet sind. Die folgende Tabelle beabsichtigt nur, die Grundlage zu bilden für eine annähernde Vergleichung. Das Gas wurde häufig analysiert mit ähnlichen Resultaten, wie die oben aufgeführten. Die Resultate bestätigen die der vorhergehenden Reihe.

Eingeschlossenes Gas in Kupferoxyd. — Zweite Reihe.

Numer des Versuchs	Natur des Kupferoxydes	Gewicht des CuO	Hitzegrad und Zeit des Glühens	Volum des entwickelten Gases	Gewichtsprocente Gas in CuO	Bemerkungen zur Methode
68	Kontrollversuch	g —	—	ccm 0.00	—	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O
69	"	—	—	0.00	—	" "
70	Gefällt	1.00	Dunkle Rotglut	0.10	0.011	Kugeln
71	"	1.60	" "	0.20	0.013	"
72	Aus Karbonat	1.50	Dunkle Rotglut	0.07	0.006	Kugeln
73	" "	2.00	do. d. Luft ausges.	0.10	0.006	"
74	{ Rohprodukt des Handels, enthielt Kuprooxyd }	3.00	Nicht geglüht	0.70	0.026	Kugeln
75		8.00	Dunkle Rotglut	2.00	0.028	Kolben
76		7.00	Nicht geglüht	2.00	0.032	Ander. Gefäfs
77	Aus Karbonat	1.50	Dunkle Rotglut	0.05	0.003	Kolben
78	{ Sechs Versuche mit CuO, dargestellt durch Einwirkung von CuO auf Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und nachheriges Glühen des basischen Nitrates }	1.70	Sehr mäfsig	0.34	0.023	Kolben
79		3.20	D. Rotglut 3 Std.	1.03	0.036	"
80		1.20	" " 7 "	0.25(?)	0.023(?)	"
81		1.70	Helle Rotglut	0.09	0.006	"
82		2.00	Dunkle Rotglut	0.26	0.015	{ Ohne Anwendung der Pumpe }
83		2.00	" "	0.73	0.041	

erhalten worden war, entwickelte wenig oder kein Gas, wodurch es einen vortrefflichen Beweis für die Reinheit von Säure und Wasser erbrachte. Demgemäß wurden mit solchem Material von Zeit zu Zeit Kontrollversuche angestellt. Unter sonst gleichen Umständen wurde um so mehr Gas entwickelt, je reiner das Oxyd war; feste Verunreinigungen, wie Alkalisalze, schienen teilweise den Gaseinschlufs zu verhindern.

Die Gasvolumina sind ohne jede Korrektur gegeben, da Temperatur und Druck so nahezu konstant blieben, dafs die Beobachtungen nicht verzeichnet sind. Die folgende Tabelle beabsichtigt nur, die Grundlage zu bilden für eine annähernde Vergleichung. Das Gas wurde häufig analysiert mit ähnlichen Resultaten, wie die oben aufgeführten. Die Resultate bestätigen die der vorhergehenden Reihe.

Eingeschlossenes Gas in Kupferoxyd. — Zweite Reihe.

Numer des Versuchs	Natur des Kupferoxydes	Gewicht des CuO	Hitzegrad und Zeit des Glühens	Volum des entwickelten Gases	Gewichtsprocente Gas in CuO	Bemerkungen zur Methode
68	Kontrollversuch	g —	—	ccm 0.00	—	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O
69	"	—	—	0.00	—	" "
70	Gefällt	1.00	Dunkle Rotglut	0.10	0.011	Kugeln
71	"	1.60	" "	0.20	0.013	"
72	Aus Karbonat	1.50	Dunkle Rotglut	0.07	0.006	Kugeln
73	" "	2.00	do. d. Luft ausges.	0.10	0.006	"
74	{ Rohprodukt des Handels, enthielt Kuprooxyd }	3.00	Nicht geglüht	0.70	0.026	Kugeln
75		8.00	Dunkle Rotglut	2.00	0.028	Kolben
76		7.00	Nicht geglüht	2.00	0.032	Ander. Gefäfs
77	Aus Karbonat	1.50	Dunkle Rotglut	0.05	0.003	Kolben
78	{ Sechs Versuche mit CuO, dargestellt durch Einwirkung von CuO auf Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und nachheriges Glühen des basischen Nitrates }	1.70	Sehr mäfsig	0.34	0.023	Kolben
79		3.20	D. Rotglut 3 Std.	1.03	0.036	"
80		1.20	" " 7 "	0.25(?)	0.023(?)	"
81		1.70	Helle Rotglut	0.09	0.006	"
82		2.00	Dunkle Rotglut	0.26	0.015	{ Ohne Anwendung der Pumpe }
83		2.00	" "	0.73	0.041	

Nr. des Versuchs	Natur des Kupferoxydes	Gewicht des CuO	Hitzegrad und Zeit des Glühens	Volum des entwickelten Gases	Gewichtsprocente Gas in CuO	Bemerkungen zur Methode
84	Nach HAMPES Meth.	0.39	310°; 2 Stunden	0.17	0.050	Kugeln
85	" " "	1.10	" "	0.30	0.035	"
86	" " "	1.82	600°; 2 "	1.35	0.084	Kolben
87	" " "	0.39	700°; 1/4 "	0.30	0.087	Kugeln
88	" " "	0.50	600°; 1 "	0.33	0.077	"
89	" " "	0.60	600°; 4 "	0.41	0.079	"
90	" " "	0.61	" 4 "	0.36	0.070	HCl benutzt
91	" " "	0.44	" 4 "	0.29	0.079	Kugeln
92	Neue Darstellungsw.	2.00	700°; 3/4 "	1.37	0.080	Siehe unten
93	" "	2.98	600°; 2 "	2.12	0.082	Kolben
94	" "	0.98	Siehe unten	0.75	0.088	Siehe unten
95	" "	0.50	900°; 1 Stunde	0.17	0.039	
96	{ Aus Karbonat, dargestellt aus dem Nitrat }	0.65	600°; 1 Stunde	0.09	0.016	
97		0.50	290°	0.10	0.023	
98	{ Aus dem Karbonat des Handels }	1.00	600°; 1 Stunde	0.10	0.011	
99		0.75	" 1 "	0.03	0.004	
100	Drahtform	1.00	—	0.01±	0.001±	Enthielt Cu <sub>2</sub> O

Die oben verzeichneten höheren Temperaturen sind annähernd geschätzte Werte; 600° zeigt dunkle Rotglut an, 700° mittlere und 900° sehr helle Rotglut. Im Versuch 92 wurde das Oxyd auf die höchste Temperatur erhitzt, welche durch eine BERZELIUSsche Spiritlampe erhalten werden konnte. In No. 94 wurde das Material anderthalb Stunden lang in der BERZELIUS-Lampe erhitzt und dann eine Stunde lang in einem Glasrohr im Sauerstoff. Das Oxyd wurde noch warm in den Kugelapparat gebracht. Es entwickelte beim Lösen 0.088 Procent Gas, wovon ein Achtel Sauerstoff war. Im 90. Versuch wurde zur Lösung des Oxydes Salzsäure verwandt.

Die zwei Reihen der Bestimmungen, welche vielleicht reicher an Zahl als nötig sind, ergaben die folgenden wichtigen Thatsachen:

Erstens, daß Kupferoxyd, welches nach HAMPES Methode durch Verglühen des Oxynitrates dargestellt war, vier bis fünf Mal sein Volum an eingeschlossenem Gas enthielt (No. 58, 63—67, 84—94).

Zweitens, daß das Glühen des Oxydes bei sehr heller Rotglut imstande war, einen Teil dieses Gases zu verjagen. Die erforderte

Nr. des Versuchs	Natur des Kupferoxydes	Gewicht des CuO	Hitzegrad und Zeit des Glühens	Volum des entwickelten Gases	Gewichtsprocente Gas in CuO	Bemerkungen zur Methode
84	Nach HAMPES Meth.	0.39	310°; 2 Stunden	0.17	0.050	Kugeln
85	" " "	1.10	" "	0.30	0.035	"
86	" " "	1.82	600°; 2 "	1.35	0.084	Kolben
87	" " "	0.39	700°; 1/4 "	0.30	0.087	Kugeln
88	" " "	0.50	600°; 1 "	0.33	0.077	"
89	" " "	0.60	600°; 4 "	0.41	0.079	"
90	" " "	0.61	" 4 "	0.36	0.070	HCl benutzt
91	" " "	0.44	" 4 "	0.29	0.079	Kugeln
92	Neue Darstellungsw.	2.00	700°; 3/4 "	1.37	0.080	Siehe unten
93	" "	2.98	600°; 2 "	2.12	0.082	Kolben
94	" "	0.98	Siehe unten	0.75	0.088	Siehe unten
95	" "	0.50	900°; 1 Stunde	0.17	0.039	
96	{ Aus Karbonat, dargestellt aus dem Nitrat }	0.65	600°; 1 Stunde	0.09	0.016	
97		0.50	290°	0.10	0.023	
98	{ Aus dem Karbonat des Handels }	1.00	600°; 1 Stunde	0.10	0.011	
99		0.75	" 1 "	0.03	0.004	
100	Drahtform	1.00	—	0.01±	0.001±	Enthielt Cu <sub>2</sub> O

Die oben verzeichneten höheren Temperaturen sind annähernd geschätzte Werte; 600° zeigt dunkle Rotglut an, 700° mittlere und 900° sehr helle Rotglut. Im Versuch 92 wurde das Oxyd auf die höchste Temperatur erhitzt, welche durch eine BERZELIUSsche Spiritlampe erhalten werden konnte. In No. 94 wurde das Material anderthalb Stunden lang in der BERZELIUS-Lampe erhitzt und dann eine Stunde lang in einem Glasrohr im Sauerstoff. Das Oxyd wurde noch warm in den Kugelapparat gebracht. Es entwickelte beim Lösen 0.088 Procent Gas, wovon ein Achtel Sauerstoff war. Im 90. Versuch wurde zur Lösung des Oxydes Salzsäure verwandt.

Die zwei Reihen der Bestimmungen, welche vielleicht reicher an Zahl als nötig sind, ergaben die folgenden wichtigen Thatsachen:

Erstens, daß Kupferoxyd, welches nach HAMPES Methode durch Verglühen des Oxynitrates dargestellt war, vier bis fünf Mal sein Volum an eingeschlossenem Gas enthielt (No. 58, 63—67, 84—94).

Zweitens, daß das Glühen des Oxydes bei sehr heller Rotglut imstande war, einen Teil dieses Gases zu verjagen. Die erforderte

Temperatur war trotzdem beträchtlich höher, als die augenscheinlich von HAMPE angewandte (No. 59, 81 und 95).

Drittens, daß über eine gewisse Grenze hinaus die Zeit des Glühens keinen bedeutenden Unterschied hervorruft (No. 86—91).

Viertens, daß das Gas beim Erkalten nicht von der Luft absorbiert wurde (No. 64, 65, 66 und andere).

Fünftens, daß Proben von Kupferoxyd, welche auf verschiedenen Wegen dargestellt worden waren, sehr verschiedene Mengen an Gas enthielten. Es ist eine seltsame Thatsache, daß Material, welches nur auf 300° erhitzt worden war, weniger gasförmigen Stickstoff enthielt, als das, welches bei höherer Temperatur geglüht ward. In diesem Falle kann der Stickstoff noch in der gebundenen Form vorhanden gewesen sein (No. 78, 79, 84, 85).

Eine Erklärung für die beobachteten Erscheinungen mußte natürlich hypothetisch bleiben und soll gegenwärtig nicht versucht werden.

Um den direkten Zusammenhang zwischen dem angegebenen Gewichtsverlust beim Erhitzen von Kupferoxyd und der Menge an Gas herauszufinden, welches der Körper zurückhielt, wurde der folgende Versuch angestellt:

Versuch 101. Kupferoxyd, welches bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden war, wurde in einem doppelten Platintiegel bei heller Rotglut geglüht.

	Gramm
Gewicht des Platintiegels .....	= 18.0889
„ „ Tiegels + CuO, nach 2½ St. dunkler Rotglut	= 19.65852
„ „ „ „ nach 4 weiteren Stunden do.	= 19.65846
Nach dem Glühen bei sehr heller Rotglut (20 Min.) ..	= 19.6574
„ „ „ „ „ „ (50 Min. länger)	= 19.6571
Gesamter Gewichtsverlust .....	= 0.0014

Ein Gramm dieser Probe enthielt, wie gezeigt wurde, 0.00081 g an eingeschlossenem Gas vor dem Glühen, und 0.00039 g nach demselben (Versuche 86 bis 95). In der oben angewandten Substanzmenge entspricht dieser Unterschied einem Gewichtsverlust von nahezu 0.0007 g oder etwa der Hälfte des beobachteten. Der Rest des Verlustes mag auf eine teilweise Reduktion des Oxydes zurückzuführen sein. (Vgl. S. 202.)

Versuch 102. Um festzustellen, ob Erhitzen von Kupferoxyd im leeren Raum irgend eine bedeutende Entwicklung von Stickstoff

Temperatur war trotzdem beträchtlich höher, als die augenscheinlich von HAMPE angewandte (No. 59, 81 und 95).

Drittens, daß über eine gewisse Grenze hinaus die Zeit des Glühens keinen bedeutenden Unterschied hervorruft (No. 86—91).

Viertens, daß das Gas beim Erkalten nicht von der Luft absorbiert wurde (No. 64, 65, 66 und andere).

Fünftens, daß Proben von Kupferoxyd, welche auf verschiedenen Wegen dargestellt worden waren, sehr verschiedene Mengen an Gas enthielten. Es ist eine seltsame Thatsache, daß Material, welches nur auf 300° erhitzt worden war, weniger gasförmigen Stickstoff enthielt, als das, welches bei höherer Temperatur geglüht ward. In diesem Falle kann der Stickstoff noch in der gebundenen Form vorhanden gewesen sein (No. 78, 79, 84, 85).

Eine Erklärung für die beobachteten Erscheinungen mußte natürlich hypothetisch bleiben und soll gegenwärtig nicht versucht werden.

Um den direkten Zusammenhang zwischen dem angegebenen Gewichtsverlust beim Erhitzen von Kupferoxyd und der Menge an Gas herauszufinden, welches der Körper zurückhielt, wurde der folgende Versuch angestellt:

Versuch 101. Kupferoxyd, welches bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden war, wurde in einem doppelten Platintiegel bei heller Rotglut geglüht.

	Gramm
Gewicht des Platintiegels .....	= 18.0889
„ „ Tiegels + CuO, nach 2½ St. dunkler Rotglut	= 19.65852
„ „ „ „ nach 4 weiteren Stunden do.	= 19.65846
Nach dem Glühen bei sehr heller Rotglut (20 Min.) ..	= 19.6574
„ „ „ „ „ „ (50 Min. länger)	= 19.6571
Gesamter Gewichtsverlust .....	= 0.0014

Ein Gramm dieser Probe enthielt, wie gezeigt wurde, 0.00081 g an eingeschlossenem Gas vor dem Glühen, und 0.00039 g nach demselben (Versuche 86 bis 95). In der oben angewandten Substanzmenge entspricht dieser Unterschied einem Gewichtsverlust von nahezu 0.0007 g oder etwa der Hälfte des beobachteten. Der Rest des Verlustes mag auf eine teilweise Reduktion des Oxydes zurückzuführen sein. (Vgl. S. 202.)

Versuch 102. Um festzustellen, ob Erhitzen von Kupferoxyd im leeren Raum irgend eine bedeutende Entwicklung von Stickstoff

hervorrief, wurden 6 g Kupferoxyd in einem Glasrohr mit der größten Sorgfalt getrocknet, genau der Weise von HAMPE, und in der Luft gewogen. Das eine Ende des Rohres wurde dann zugeschmolzen, das andere wurde mit einer SPRENGELschen Pumpe verbunden, und das Ganze wurde eine halbe Stunde lang auf etwa 500° C. erhitzt. Nach dem Zuschmelzen und Wägen betrug der Gewichtsverlust, wie man fand, 4.4 Milligramm. Die Menge der entzogenen Luft fand man durch Öffnen des Rohres unter ausgekochtem Wasser, welches es vollkommen anfüllte. Das Gewicht an Wasser, auf 4° reduziert, betrug 3.48 g, während die Temperatur und der Druck der Luft zur Zeit der Wägung des ausgepumpten Rohres 24° C., beziehungsweise 754 mm betrugen. Demnach mußte das Gewicht der entzogenen Luft 4.1 Milligramm gleichgekommen sein, oder nur 0.0003 g weniger, als der Gewichtsverlust, der tatsächlich beobachtet wurde. Deshalb konnte das Kupferoxyd bei der beschriebenen Behandlungsweise nicht mehr als 0.005% seines Gewichtes verloren haben.<sup>1</sup> Das feuchte Kupferoxyd lieferte beim Lösen in Säuren annähernd das gewöhnliche Volum an Stickstoff; doch wurde keine sehr genaue Messung angestellt.

Es ist gesagt worden, daß diese Versuche nur zum Zwecke einer annähernden Vergleichung angestellt waren. Da es möglich schien, eine entsprechende Korrektion für das Atomgewicht des Kupfers, wie es sich aus dem Oxyd ableitet, anzubringen, wurde es von Wichtigkeit, eine genauere Reihe von Bestimmungen auszuführen. Das Kupferoxyd, das in diesen Endversuchen verwendet wurde, repräsentierte drei verschiedene Arten, ähnlich oder identisch mit denen, die in No. 43, 45, 48 und 49 benutzt waren.

Eingeschlossenes Gas in Kupferoxyd. — Dritte Versuchsreihe.

Nummer des Versuchs	Ange- wandtes CuO	Entwickeltes Gas (Apparat)	Tempera- tur des Gases	Luftdruck	Gewichts- procente Stickstoff in CuO	Gewichts- procente Sauerstoff in CuO
	Gramm	ccm	Grad C.	mm		
103	1.84	1.38 (Kugeln)	25°	757	0.080	0.003
104	1.80	1.55 (Kolben)	22°	763	0.094	0.004
105	1.30	1.10 (Kugeln)	24°	760	0.090	0.004
Mittel . . . . .					0.088	0.004

<sup>1</sup> In Versuch 50 war die Temperatur des Glühens um einiges höher.

hervorrief, wurden 6 g Kupferoxyd in einem Glasrohr mit der größten Sorgfalt getrocknet, genau der Weise von HAMPE, und in der Luft gewogen. Das eine Ende des Rohres wurde dann zugeschmolzen, das andere wurde mit einer SPRENGELschen Pumpe verbunden, und das Ganze wurde eine halbe Stunde lang auf etwa 500° C. erhitzt. Nach dem Zuschmelzen und Wägen betrug der Gewichtsverlust, wie man fand, 4.4 Milligramm. Die Menge der entzogenen Luft fand man durch Öffnen des Rohres unter ausgekochtem Wasser, welches es vollkommen anfüllte. Das Gewicht an Wasser, auf 4° reduziert, betrug 3.48 g, während die Temperatur und der Druck der Luft zur Zeit der Wägung des ausgepumpten Rohres 24° C., beziehungsweise 754 mm betrugen. Demnach mußte das Gewicht der entzogenen Luft 4.1 Milligramm gleichgekommen sein, oder nur 0.0003 g weniger, als der Gewichtsverlust, der tatsächlich beobachtet wurde. Deshalb konnte das Kupferoxyd bei der beschriebenen Behandlungsweise nicht mehr als 0.005% seines Gewichtes verloren haben.<sup>1</sup> Das feuchte Kupferoxyd lieferte beim Lösen in Säuren annähernd das gewöhnliche Volum an Stickstoff; doch wurde keine sehr genaue Messung angestellt.

Es ist gesagt worden, daß diese Versuche nur zum Zwecke einer annähernden Vergleichung angestellt waren. Da es möglich schien, eine entsprechende Korrektur für das Atomgewicht des Kupfers, wie es sich aus dem Oxyd ableitet, anzubringen, wurde es von Wichtigkeit, eine genauere Reihe von Bestimmungen auszuführen. Das Kupferoxyd, das in diesen Endversuchen verwendet wurde, repräsentierte drei verschiedene Arten, ähnlich oder identisch mit denen, die in No. 43, 45, 48 und 49 benutzt waren.

Eingeschlossenes Gas in Kupferoxyd. — Dritte Versuchsreihe.

Nummer des Versuchs	Ange- wandtes CuO	Entwickeltes Gas (Apparat)	Tempera- tur des Gases	Luftdruck	Gewichts- procente Stickstoff in CuO	Gewichts- procente Sauerstoff in CuO
	Gramm	ccm	Grad C.	mm		
103	1.84	1.38 (Kugeln)	25°	757	0.080	0.003
104	1.80	1.55 (Kolben)	22°	763	0.094	0.004
105	1.30	1.10 (Kugeln)	24°	760	0.090	0.004
Mittel . . . . .					0.088	0.004

<sup>1</sup> In Versuch 50 war die Temperatur des Glühens um einiges höher.

Das Kupferoxyd der letzten Bestimmung wurde drei Stunden lang im Luftstrom geglüht und 20 Minuten lang im Sauerstoffstrom, und zwar bei mittlerer Rotglut. Es war unmöglich, festzustellen, ob die Substanz Gewichtskonstanz erreicht hatte, da das schwer-schmelzbare Glasrohr, in welchem das Glühen vorgenommen wurde, sehr bedeutend durch die Hitze angegriffen wurde.

Wie zu erwarten war, enthielt das ganz reine Kupferoxyd, das in diesen Versuchen zur Verwendung kam, eine etwas größere Menge an eingeschlossenem Gas, als das weniger sorgfältig dargestellte Material der früheren Versuche. Da die letzteren Substanzproben denen, die zur quantitativen Analyse des Kupferoxydes verwandt waren, genau glichen, so ist es angemessen, daß die letztere Korrektur auf jene quantitativen Resultate angewandt werde. Die 2.97909 g Kupferoxyd, welche in Versuch 48 und 49 (Seite 192) verwandt wurden, mußten 0.00276 g an eingeschlossenem Gas enthalten haben. Das heißt so viel als 2.97633 g reines Kupferoxyd entsprechen 2.37811 g metallischem Kupfer. Die Differenz zwischen diesen Gewichten giebt jetzt das wirkliche Gewicht des gebunden vorhandenen Sauerstoffs an. Das Atomgewicht des Kupfers nach dieser Grundlage findet man leicht als 63.605.

Wenn man die indirekten Resultate aus der Synthese von Kupfersulfat auf dieselbe Weise korrigiert (S. S. 192), erhält man die Zahl 63.603. Zieht man das Mittel aus diesem Resultat und dem unmittelbar vorher gegebenen, findet man den Wert 63.604 als ein Mittel von fünf Bestimmungen, welche zwei gänzlich verschiedene Methoden umfassen.

Da es unmöglich ist, die Gasmenge, welche HAMPES Kupferoxyd einschloß, genau zu erkennen, so wird die Korrektur seiner Resultate nicht versucht werden. Der Rückstand, den Kupfersulfat nach dem Glühen hinterläßt, kann kaum irgendwelchen Stickstoff erhalten; und diese Voraussetzung erklärt mehr als genügend den Unterschied zwischen den Resultaten von BAUBIGNYS Analysen und der vorliegenden Synthese von Kupfersulfat (S. S. 190).

Unter Hinweis auf die anderen Arbeiten über das Atomgewicht des Kupfers ist es augenscheinlich, daß nahezu alle Abweichungen erklärt worden sind. Ein Teil der Arbeit von MILLON und COMAILLE bestand darin, daß das durch die Reduktion von Kupferoxyd gebildete Wasser gewogen wurde; der Grund für das niedrige Resultat dieses Teiles ihrer Arbeit ist selbst jetzt noch nicht klar, aber zur Zeit würde eine Diskussion über die möglichen Ursachen ihres Fehlers

Das Kupferoxyd der letzten Bestimmung wurde drei Stunden lang im Luftstrom geglüht und 20 Minuten lang im Sauerstoffstrom, und zwar bei mittlerer Rotglut. Es war unmöglich, festzustellen, ob die Substanz Gewichtskonstanz erreicht hatte, da das schwer-schmelzbare Glasrohr, in welchem das Glühen vorgenommen wurde, sehr bedeutend durch die Hitze angegriffen wurde.

Wie zu erwarten war, enthielt das ganz reine Kupferoxyd, das in diesen Versuchen zur Verwendung kam, eine etwas größere Menge an eingeschlossenem Gas, als das weniger sorgfältig dargestellte Material der früheren Versuche. Da die letzteren Substanzproben denen, die zur quantitativen Analyse des Kupferoxydes verwandt waren, genau glichen, so ist es angemessen, daß die letztere Korrektur auf jene quantitativen Resultate angewandt werde. Die 2.97909 g Kupferoxyd, welche in Versuch 48 und 49 (Seite 192) verwandt wurden, mußten 0.00276 g an eingeschlossenem Gas enthalten haben. Das heißt so viel als 2.97633 g reines Kupferoxyd entsprechen 2.37811 g metallischem Kupfer. Die Differenz zwischen diesen Gewichten giebt jetzt das wirkliche Gewicht des gebunden vorhandenen Sauerstoffs an. Das Atomgewicht des Kupfers nach dieser Grundlage findet man leicht als 63.605.

Wenn man die indirekten Resultate aus der Synthese von Kupfersulfat auf dieselbe Weise korrigiert (S. S. 192), erhält man die Zahl 63.603. Zieht man das Mittel aus diesem Resultat und dem unmittelbar vorher gegebenen, findet man den Wert 63.604 als ein Mittel von fünf Bestimmungen, welche zwei gänzlich verschiedene Methoden umfassen.

Da es unmöglich ist, die Gasmenge, welche HAMPES Kupferoxyd einschloß, genau zu erkennen, so wird die Korrektur seiner Resultate nicht versucht werden. Der Rückstand, den Kupfersulfat nach dem Glühen hinterläßt, kann kaum irgendwelchen Stickstoff erhalten; und diese Voraussetzung erklärt mehr als genügend den Unterschied zwischen den Resultaten von BAUBIGNYS Analysen und der vorliegenden Synthese von Kupfersulfat (S. S. 190).

Unter Hinweis auf die anderen Arbeiten über das Atomgewicht des Kupfers ist es augenscheinlich, daß nahezu alle Abweichungen erklärt worden sind. Ein Teil der Arbeit von MILLON und COMAILLE bestand darin, daß das durch die Reduktion von Kupferoxyd gebildete Wasser gewogen wurde; der Grund für das niedrige Resultat dieses Teiles ihrer Arbeit ist selbst jetzt noch nicht klar, aber zur Zeit würde eine Diskussion über die möglichen Ursachen ihres Fehlers

unangebracht sein. SHAWs neue Resultate, welche sich früher unter die höchsten der beobachteten Werte einreihen, erscheinen nun unter den niedrigsten.

Es ist klar, daß der Einschluss von Stickstoff durch Kupferoxyd einen sehr bedeutenden Einfluss auf Versuche geübt haben mußte, in welchen Sauerstoff bestimmt wurde durch den Gewichtsverlust von Material, das durch Glühen des basischen Nitrates dargestellt war, vornehmlich in der Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes nach der Methode von DUMAS. Wenn das Oxyd durch Glühen des Metalles in Sauerstoff erhalten wurde, ist die Korrektur natürlich unanwendbar. Unglücklicherweise haben die meisten Forscher über diesen Gegenstand es unterlassen, den Ursprung ihres Kupferoxydes festzustellen. Das Präparat, das in den späteren Versuchen von ERDMANN und MARCHAND<sup>1</sup> benutzt worden war, mußte Stickstoff enthalten haben; und es soll daran erinnert werden, daß die zweite Reihe ihrer Resultate einen weit höheren Endwert ergab, als die erste.

In Hinsicht auf die Korrektur ist es bemerkenswert, daß das resultierende Atomgewicht für Sauerstoff in diesem Falle nicht einmal höher als 16 war; denn die Korrektur ist etwa fünf Mal so groß als die Menge, die nötig ist, um den Unterschied zwischen 15.87 und jener Zahl zu erklären. Infolge einer Verschiedenheit entweder in der Darstellungsweise oder in der Temperatur des Glühens muß das Oxyd, das von ERDMANN und MARCHAND benutzt wurde, weit weniger Stickstoff enthalten haben, als die in Versuch 103—105 gefundene Menge; oder irgend ein anderer entgegengesetzter Fehler muß diesen teilweise ausgeglichen haben. In Anbetracht der Entlegenheit aller dieser Versuche ist eine gegenwärtige Diskussion der Resultate überflüssig; aber die Schlussfolgerungen sind wenigstens genügend, einen ernstlichen Zweifel auf die Tauglichkeit des Kupferoxydes als eine quantitative Sauerstoffquelle zu werfen, ebenso wie auf die Aufrechthaltung des gegenwärtigen niedrigen Atomgewichtes dieses Elementes. Die Gegenwart von Stickstoff konnte die Resultate von KEISER oder die kürzlich hier erhaltenen nicht ernstlich beeinflussen; und es ist klar, daß das von NOYES benutzte Material kein eingeschlossenes Gas enthalten haben konnte.

---

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* 26, 461.

unangebracht sein. SHAWs neue Resultate, welche sich früher unter die höchsten der beobachteten Werte einreihen, erscheinen nun unter den niedrigsten.

Es ist klar, daß der Einschluss von Stickstoff durch Kupferoxyd einen sehr bedeutenden Einfluss auf Versuche geübt haben mußte, in welchen Sauerstoff bestimmt wurde durch den Gewichtsverlust von Material, das durch Glühen des basischen Nitrates dargestellt war, vornehmlich in der Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes nach der Methode von DUMAS. Wenn das Oxyd durch Glühen des Metalles in Sauerstoff erhalten wurde, ist die Korrektur natürlich unanwendbar. Unglücklicherweise haben die meisten Forscher über diesen Gegenstand es unterlassen, den Ursprung ihres Kupferoxydes festzustellen. Das Präparat, das in den späteren Versuchen von ERDMANN und MARCHAND<sup>1</sup> benutzt worden war, mußte Stickstoff enthalten haben; und es soll daran erinnert werden, daß die zweite Reihe ihrer Resultate einen weit höheren Endwert ergab, als die erste.

In Hinsicht auf die Korrektur ist es bemerkenswert, daß das resultierende Atomgewicht für Sauerstoff in diesem Falle nicht einmal höher als 16 war; denn die Korrektur ist etwa fünf Mal so groß als die Menge, die nötig ist, um den Unterschied zwischen 15.87 und jener Zahl zu erklären. Infolge einer Verschiedenheit entweder in der Darstellungsweise oder in der Temperatur des Glühens muß das Oxyd, das von ERDMANN und MARCHAND benutzt wurde, weit weniger Stickstoff enthalten haben, als die in Versuch 103—105 gefundene Menge; oder irgend ein anderer entgegengesetzter Fehler muß diesen teilweise ausgeglichen haben. In Anbetracht der Entlegenheit aller dieser Versuche ist eine gegenwärtige Diskussion der Resultate überflüssig; aber die Schlussfolgerungen sind wenigstens genügend, einen ernstlichen Zweifel auf die Tauglichkeit des Kupferoxydes als eine quantitative Sauerstoffquelle zu werfen, ebenso wie auf die Aufrechthaltung des gegenwärtigen niedrigen Atomgewichtes dieses Elementes. Die Gegenwart von Stickstoff konnte die Resultate von KEISER oder die kürzlich hier erhaltenen nicht ernstlich beeinflussen; und es ist klar, daß das von NOYES benutzte Material kein eingeschlossenes Gas enthalten haben konnte.

---

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* 26, 461.

Die Benutzung von Kupferoxyd, das aus dem Nitrat dargestellt ist, muß auch einen bedeutenden Fehler in organische Stickstoffbestimmungen nach der Methode von DUMAS einführen, wie FRANKLAND und ARMSTRONG schon festgestellt haben. Die gewöhnliche „Drahtform“ des Kupferoxydes ist dieser Ursache einer Ungenauigkeit überhaupt nicht unterworfen.

In der nächsten Zukunft sollen andere Oxyde in diesem Laboratorium hinsichtlich ihres möglichen Gaseinschlusses untersucht werden.

#### IV. Über typisches Kupfer.

Es ist bemerkt worden, daß die meisten Schlusfolgerungen, welche in der vorliegenden Abhandlung beschrieben sind, auf elektrolytisches Kupfer bezogen wurden. Ob solches Kupfer das typische Element darstellt oder nicht, ist eine höchst wichtige Frage, aber sie läßt sich unglücklicherweise hier nicht endgültig beantworten.

Manche Autoritäten haben den Gegenstand erörtert;<sup>1</sup> und sowohl Schwefel wie eingeschlossene Gase sind in dem auf diesem Wege dargestellten Metall gefunden worden. HAMPE hat gezeigt, daß die gelegentliche Gegenwart von Schwefel wahrscheinlich die Folge von kleinen Tröpfchen der Lösung ist, die zwischen der Elektrode und dem Niederschlag eingeschlossen waren. So oft in der vorliegenden Untersuchung reines Kupfer dargestellt werden sollte, wurde das Metall stets von der Schale abgestoßen, um einem solchen Einschluss vorzubeugen. Zur Bestimmung von Kupfer, das schon in Lösung war, wurde der Strom jedesmal so schwach wie möglich genommen, um die Gelegenheit zu Fehlern zu vermeiden. Außerdem soll daran erinnert werden, daß dabei ein geringer Verlust besser war, als eine Zunahme während der Elektrolyse.

Der Einschuß an Gasen ist mindestens sehr gering. Um den Fehler aus dieser Ursache auf ein Minimum zu reduzieren, wurde der Tiegel, welcher die negative Elektrode bildete, gewöhnlich vorher mit Kupfer überzogen, damit die anfängliche und die endliche Oberfläche demselben Fehler ausgesetzt sein möchte. Um die Menge an flüchtiger Substanz, die durch elektrolytisches Kupfer absorbiert wurde, zu bestimmen, wurden sehr dünne Streifen im Wasserstoffstrom geglüht mit folgenden Resultaten:

---

<sup>1</sup> SORET, *Compt. rend.* **107**, 733, **108**, 1298; HAMPE loc. cit; ferner MAC INTOSH, CLASSEN, FOOTE, SMITH und manche andere.

Die Benutzung von Kupferoxyd, das aus dem Nitrat dargestellt ist, muß auch einen bedeutenden Fehler in organische Stickstoffbestimmungen nach der Methode von DUMAS einführen, wie FRANKLAND und ARMSTRONG schon festgestellt haben. Die gewöhnliche „Drahtform“ des Kupferoxydes ist dieser Ursache einer Ungenauigkeit überhaupt nicht unterworfen.

In der nächsten Zukunft sollen andere Oxyde in diesem Laboratorium hinsichtlich ihres möglichen Gaseinschlusses untersucht werden.

#### IV. Über typisches Kupfer.

Es ist bemerkt worden, daß die meisten Schlusfolgerungen, welche in der vorliegenden Abhandlung beschrieben sind, auf elektrolytisches Kupfer bezogen wurden. Ob solches Kupfer das typische Element darstellt oder nicht, ist eine höchst wichtige Frage, aber sie läßt sich unglücklicherweise hier nicht endgültig beantworten.

Manche Autoritäten haben den Gegenstand erörtert;<sup>1</sup> und sowohl Schwefel wie eingeschlossene Gase sind in dem auf diesem Wege dargestellten Metall gefunden worden. HAMPE hat gezeigt, daß die gelegentliche Gegenwart von Schwefel wahrscheinlich die Folge von kleinen Tröpfchen der Lösung ist, die zwischen der Elektrode und dem Niederschlag eingeschlossen waren. So oft in der vorliegenden Untersuchung reines Kupfer dargestellt werden sollte, wurde das Metall stets von der Schale abgestoßen, um einem solchen Einschluss vorzubeugen. Zur Bestimmung von Kupfer, das schon in Lösung war, wurde der Strom jedesmal so schwach wie möglich genommen, um die Gelegenheit zu Fehlern zu vermeiden. Außerdem soll daran erinnert werden, daß dabei ein geringer Verlust besser war, als eine Zunahme während der Elektrolyse.

Der Einschuß an Gasen ist mindestens sehr gering. Um den Fehler aus dieser Ursache auf ein Minimum zu reduzieren, wurde der Tiegel, welcher die negative Elektrode bildete, gewöhnlich vorher mit Kupfer überzogen, damit die anfängliche und die endliche Oberfläche demselben Fehler ausgesetzt sein möchte. Um die Menge an flüchtiger Substanz, die durch elektrolytisches Kupfer absorbiert wurde, zu bestimmen, wurden sehr dünne Streifen im Wasserstoffstrom geglüht mit folgenden Resultaten:

---

<sup>1</sup> SORET, *Compt. rend.* **107**, 733, **108**, 1298; HAMPE loc. cit; ferner MAC INTOSH, CLASSEN, FOOTE, SMITH und manche andere.

		Gramm
107	0.80565 g verloren	0.00005
108	0.67724 " "	0.00004
109	1.24158 " "	0.00004
110	0.80712 " "	0.00001
111	1.00616 " "	0.00003
Im Mittel verlor 1 g		<u>0.00003</u>

Diese Korrektur ist zu gering, um in Rechnung gebracht zu werden, selbst unter der Voraussetzung, daß die oben erwähnte Fällungsweise ihre Anwendung nicht unnötig machte. Die Menge an Wasserstoff, die selbst durch Kupfer, welches aus dem Oxyd reduziert wurde, absorbiert wird, ist außerordentlich gering. ERDMANN und MARCHAND fanden, daß ein Gramm Kupfer drei Hundertstel Milligramm an Wasserstoff absorbierte, und DUMAS' Resultate waren im wesentlichen die gleichen.<sup>1</sup> HAMPE war nicht im stande, eine Spur des Gases in dem Kupfer zu finden, welches aus seinen Versuchen zurückblieb. Während diese Korrektur einen merklichen Einfluß auf das alte Atomgewicht des Sauerstoffs ausüben kann, vermag sie das Atomgewicht des Kupfers nicht ernstlich zu beeinflussen.

Keine Darstellungsweise von reinem Kupfer ist aufgeführt worden, welche nicht für mögliche Einwände offen steht; die vorliegende Art der Berechnung hat den Vorteil der Einfachheit. Ferner zeigen die Resultate der Analysen von Kupfersulfat, wenn sie nicht im geheimen irgend einen unbekannten Fehler an sich tragen, daß elektrolytisches Kupfer nicht sehr von dem typischen Element verschieden sein kann, wie es in Verbindungen vorkommt, sonst würde die Summe der Resultate nicht so nahezu 100 Procent sein. Außerdem liefert Kupferoxyd im wesentlichen identische Resultate, ob es nun durch Reduktion, oder durch Elektrolyse analysiert wird. Es muß daran erinnert werden, daß, während ein Teil des Kupfers, das in den vorliegenden Versuchsreihen zur Verwendung kam, vom Lake Superior stammte, der größere Teil aus „chemisch reinem“ deutschen Kupfersulfat dargestellt war. Irgend eine unbekannte konstante Verunreinigung mag alle die Präparate beeinträchtigt haben, aber das vorliegende Beweismaterial scheint zu erweisen, daß reines elektrolytisches Kupfer ein ebenso gut definierter Körper

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 189, 205. Siehe ferner THUDICHUM und HAKE, *Jahresber.* (1876) 966, und JOHNSON, *Jahresber.* (1878) 286.

		Gramm
107	0.80565 g verloren	0.00005
108	0.67724 " "	0.00004
109	1.24158 " "	0.00004
110	0.80712 " "	0.00001
111	1.00616 " "	0.00003
Im Mittel verlor 1 g		0.00003

Diese Korrektion ist zu gering, um in Rechnung gebracht zu werden, selbst unter der Voraussetzung, daß die oben erwähnte Fällungsweise ihre Anwendung nicht unnötig machte. Die Menge an Wasserstoff, die selbst durch Kupfer, welches aus dem Oxyd reduziert wurde, absorbiert wird, ist außerordentlich gering. ERDMANN und MARCHAND fanden, daß ein Gramm Kupfer drei Hundertstel Milligramm an Wasserstoff absorbierte, und DUMAS' Resultate waren im wesentlichen die gleichen.<sup>1</sup> HAMPE war nicht im stande, eine Spur des Gases in dem Kupfer zu finden, welches aus seinen Versuchen zurückblieb. Während diese Korrektion einen merklichen Einfluß auf das alte Atomgewicht des Sauerstoffs ausüben kann, vermag sie das Atomgewicht des Kupfers nicht ernstlich zu beeinflussen.

Keine Darstellungsweise von reinem Kupfer ist aufgeführt worden, welche nicht für mögliche Einwände offen steht; die vorliegende Art der Berechnung hat den Vorteil der Einfachheit. Ferner zeigen die Resultate der Analysen von Kupfersulfat, wenn sie nicht im geheimen irgend einen unbekannten Fehler an sich tragen, daß elektrolytisches Kupfer nicht sehr von dem typischen Element verschieden sein kann, wie es in Verbindungen vorkommt, sonst würde die Summe der Resultate nicht so nahezu 100 Procent sein. Außerdem liefert Kupferoxyd im wesentlichen identische Resultate, ob es nun durch Reduktion, oder durch Elektrolyse analysiert wird. Es muß daran erinnert werden, daß, während ein Teil des Kupfers, das in den vorliegenden Versuchsreihen zur Verwendung kam, vom Lake Superior stammte, der größere Teil aus „chemisch reinem“ deutschen Kupfersulfat dargestellt war. Irgend eine unbekannte konstante Verunreinigung mag alle die Präparate beeinträchtigt haben, aber das vorliegende Beweismaterial scheint zu erweisen, daß reines elektrolytisches Kupfer ein ebenso gut definierter Körper

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 189, 205. Siehe ferner THUDICHUM und HAKE, *Jahresber.* (1876) 966, und JOHNSON, *Jahresber.* (1878) 286.

ist, wie die meisten der anderen „Elemente“, auf welche unsere Atomgewichte bezogen sind.<sup>1</sup> Eine ausführlichere Vergleichung von Kupfer aus verschiedenen Ursprüngen und verschiedenen Darstellungsweisen würde nichtsdestoweniger von beträchtlichem Interesse sein.

## V. Zusammenfassung der Resultate, 1887—1891.

Das Atomgewicht des Kupfers.

O = 16.000.

Beziehung:		Resultat:
I. 2Ag : Cu	Elf Bestimmungen	63.601
II. 2AgBr : Cu[Br <sub>2</sub> ]	Drei „	63.609
III. 2Ag : Cu[Br <sub>2</sub> ]	Drei „	63.605
IV. [CuSO <sub>4</sub> — Cu] : Cu	Drei „	63.593
V. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : Cu	Sieben „	63.600
VI. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : Cu	Vier „	63.607
VII. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : [CuSO <sub>4</sub> — SO <sub>4</sub> ]	Zwei „	63.621
VIII. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : [CuSO <sub>4</sub> — SO <sub>4</sub> ]	Drei „	63.641
IX. BaSO <sub>4</sub> : Cu	Eine „	63.603
X. BaSO <sub>4</sub> : [CuSO <sub>4</sub> — SO <sub>4</sub> ]	Eine „	63.625
XI. [CuO — Cu] korrigiert : Cu	Fünf „	63.604
Gesamtmittel aus den elf Reihen:		63.610
„ „ „ 43 Bestimmungen:		63.606

Von diesen Resultaten sind fünf — nämlich I, II, III, V und VI — unvergleichlich viel vertrauenswürdiger, als die anderen. Ihre Berechnung umfaßt nur sehr genau bestimmte Elemente, und sie werden am wenigsten betroffen durch eine gegebene Änderung in den Molekulargewichten der Grundlagen der Berechnung. Ihre Versuchsfehler sind weit geringer, als die irgend einer anderen Reihe, und sie umfassen die einfachsten und direktesten Vorgänge und verlangen die geringste Zahl nötiger Korrekturen. Die Resultate ergaben sich in keinem Falle aus der nicht einwandfreien Differenzrechnung. Endlich ist eine jede der fünf Reihen völlig unabhängig von dem Gewichte irgend einer Kupferverbindung. Diese Gründe bilden eine genügende Veranlassung, diese Resultate von den anderen abzusondern.

<sup>1</sup> GRÜNWALD und BRAUNER sind unabhängig voneinander zu dem Schlusse gekommen, daß Kupfer eine Verbindung ist. Wenn das der Fall ist, muß die Verbindung eine sehr beständige sein. Siehe *Chem. Soc. Ergänzungen* (1890) 434.

ist, wie die meisten der anderen „Elemente“, auf welche unsere Atomgewichte bezogen sind.<sup>1</sup> Eine ausführlichere Vergleichung von Kupfer aus verschiedenen Ursprüngen und verschiedenen Darstellungsweisen würde nichtsdestoweniger von beträchtlichem Interesse sein.

## V. Zusammenfassung der Resultate, 1887—1891.

Das Atomgewicht des Kupfers.

O = 16.000.

Beziehung:		Resultat:
I. 2Ag : Cu	Elf Bestimmungen	63.601
II. 2AgBr : Cu[Br <sub>2</sub> ]	Drei „	63.609
III. 2Ag : Cu[Br <sub>2</sub> ]	Drei „	63.605
IV. [CuSO <sub>4</sub> — Cu] : Cu	Drei „	63.593
V. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : Cu	Sieben „	63.600
VI. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : Cu	Vier „	63.607
VII. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : [CuSO <sub>4</sub> — SO <sub>4</sub> ]	Zwei „	63.621
VIII. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : [CuSO <sub>4</sub> — SO <sub>4</sub> ]	Drei „	63.641
IX. BaSO <sub>4</sub> : Cu	Eine „	63.603
X. BaSO <sub>4</sub> : [CuSO <sub>4</sub> — SO <sub>4</sub> ]	Eine „	63.625
XI. [CuO — Cu] korrigiert : Cu	Fünf „	63.604
Gesamtmittel aus den elf Reihen:		63.610
„ „ „ 43 Bestimmungen:		63.606

Von diesen Resultaten sind fünf — nämlich I, II, III, V und VI — unvergleichlich viel vertrauenswürdiger, als die anderen. Ihre Berechnung umfaßt nur sehr genau bestimmte Elemente, und sie werden am wenigsten betroffen durch eine gegebene Änderung in den Molekulargewichten der Grundlagen der Berechnung. Ihre Versuchsfehler sind weit geringer, als die irgend einer anderen Reihe, und sie umfassen die einfachsten und direktesten Vorgänge und verlangen die geringste Zahl nötiger Korrekturen. Die Resultate ergaben sich in keinem Falle aus der nicht einwandfreien Differenzrechnung. Endlich ist eine jede der fünf Reihen völlig unabhängig von dem Gewichte irgend einer Kupferverbindung. Diese Gründe bilden eine genügende Veranlassung, diese Resultate von den anderen abzusondern.

<sup>1</sup> GRÜNWALD und BRAUNER sind unabhängig voneinander zu dem Schlusse gekommen, daß Kupfer eine Verbindung ist. Wenn das der Fall ist, muß die Verbindung eine sehr beständige sein. Siehe *Chem. Soc. Ergänzungen* (1890) 434.

Ausgewählte Versuchsreihen.

Beziehung	Zersetztes Salz	Für O = 16.000 Cu =
I. 2Ag : Cu	AgNO <sub>3</sub>	63.601
II. 2AgBr : Cu	CuBr <sub>2</sub>	63.609
III. 2Ag : Cu	CuBr <sub>2</sub>	63.605
V. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : Cu	CuSO <sub>4</sub>	63.600
VI. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : Cu	CuSO <sub>4</sub>	63.607
Endmittel :		63.604

Wenn für Sauerstoff 15.96 angenommen wird, wird Kupfer = 63.44.  
Für Sauerstoff = 15.87 sinkt der Wert auf 63.09.

Die mathematische Besprechung dieser Resultate ist unterlassen, weil sie ein übertriebenes Bild von der Genauigkeit des Endmittels liefert. Der wirkliche wahrscheinliche Fehler dieses Mittels ist weit mehr abhängig von der chemischen Reinheit des elektrolytischen Kupfers, als von dem nur mechanischen oder experimentellen Fehler, mit dem allein die Theorie der kleinsten Quadrate zu rechnen befugt ist.

Es ist augenscheinlich, daß eine jede der Methoden bei vollkommener Untersuchung schon längst eine ziemlich genaue Kenntnis des Atomgewichtes herbeigeführt haben würde. Man kann sich nicht entschieden genug gegen die Anhäufung von unvollständigen oder sorglos erhaltenen Daten wenden, denn solche Daten bringen nicht nur Unsicherheit und Verwirrung für die Gegenwart mit sich, sondern auch in der Zukunft gesteigerte Arbeit für einen Forscher, der die Versuche wiederholt.

In der vorliegenden Untersuchung wurde von jeder Reaktion angenommen, daß sie einen konstanten Fehler barg, und von jedem Körper wurde vorausgesetzt, daß er eine konstante Verunreinigung enthielt, bis man einen Beweis für das Gegenteil geliefert hatte. Thatsächlich bestand die Untersuchung nur aus einer Reihenfolge von wechselseitigen Kontrollversuchen. Es wurde versucht, Vorsichtsmaßregeln so weit als möglich bis zu einem konstanten Grade der Genauigkeit anzuwenden, und die noch übrig bleibenden Ursachen eines möglichen Fehlers sind sorgfältig in der Beschreibung hervorgehoben worden. Der nicht unbeträchtliche Aufwand an Zeit, Nachdenken und Arbeit ist mehr als vergolten worden durch die Überzeugung von der wirklichen Richtigkeit der zu Grunde gelegten Proportionen, welche der Verfasser vor vier Jahren noch für unmöglich gehalten hatte.

*Chemical Laboratory of Harvard College, Cambridge, Mass.*

Ausgewählte Versuchsreihen.

Beziehung	Zersetztes Salz	Für O = 16.000 Cu =
I. 2Ag : Cu	AgNO <sub>3</sub>	63.601
II. 2AgBr : Cu	CuBr <sub>2</sub>	63.609
III. 2Ag : Cu	CuBr <sub>2</sub>	63.605
V. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : Cu	CuSO <sub>4</sub>	63.600
VI. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : Cu	CuSO <sub>4</sub>	63.607
Endmittel :		63.604

Wenn für Sauerstoff 15.96 angenommen wird, wird Kupfer = 63.44.  
Für Sauerstoff = 15.87 sinkt der Wert auf 63.09.

Die mathematische Besprechung dieser Resultate ist unterlassen, weil sie ein übertriebenes Bild von der Genauigkeit des Endmittels liefert. Der wirkliche wahrscheinliche Fehler dieses Mittels ist weit mehr abhängig von der chemischen Reinheit des elektrolytischen Kupfers, als von dem nur mechanischen oder experimentellen Fehler, mit dem allein die Theorie der kleinsten Quadrate zu rechnen befugt ist.

Es ist augenscheinlich, daß eine jede der Methoden bei vollkommener Untersuchung schon längst eine ziemlich genaue Kenntnis des Atomgewichtes herbeigeführt haben würde. Man kann sich nicht entschieden genug gegen die Anhäufung von unvollständigen oder sorglos erhaltenen Daten wenden, denn solche Daten bringen nicht nur Unsicherheit und Verwirrung für die Gegenwart mit sich, sondern auch in der Zukunft gesteigerte Arbeit für einen Forscher, der die Versuche wiederholt.

In der vorliegenden Untersuchung wurde von jeder Reaktion angenommen, daß sie einen konstanten Fehler barg, und von jedem Körper wurde vorausgesetzt, daß er eine konstante Verunreinigung enthielt, bis man einen Beweis für das Gegenteil geliefert hatte. Thatsächlich bestand die Untersuchung nur aus einer Reihenfolge von wechselseitigen Kontrollversuchen. Es wurde versucht, Vorsichtsmaßregeln so weit als möglich bis zu einem konstanten Grade der Genauigkeit anzuwenden, und die noch übrig bleibenden Ursachen eines möglichen Fehlers sind sorgfältig in der Beschreibung hervorgehoben worden. Der nicht unbeträchtliche Aufwand an Zeit, Nachdenken und Arbeit ist mehr als vergolten worden durch die Überzeugung von der wirklichen Richtigkeit der zu Grunde gelegten Proportionen, welche der Verfasser vor vier Jahren noch für unmöglich gehalten hatte.

*Chemical Laboratory of Harvard College, Cambridge, Mass.*

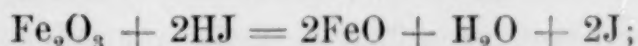
## Über eine neue Methode der Titration von Eisenoxydsalzen.

Von

HERMANN MORAHT.

Im Allgemeinen zieht man in der analytischen Praxis die maßanalytischen Methoden wegen ihrer schnellen Ausführbarkeit der Gewichtsanalyse vor, sobald man titrimetrisch ein gleich gutes Resultat erhalten kann. Für die so häufigen Bestimmungen des Eisenoxydes trifft dieses bis jetzt noch nicht zu. Allerdings kennen wir zwei maßanalytische Methoden der Bestimmung von Eisenoxyd, nach welchen dasselbe zu Oxydulsalz reduziert wird; doch konnten sie wegen einiger praktischen Unbequemlichkeiten eine allgemeinere Anwendung nicht erlangen.

Als Reduktionsmittel dient in dem einen Falle Jodwasserstoffsäure, bezw. Jodkalium in salzsaurer Lösung:



das ausgeschiedene Jod wird mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Thiosulfat titriert und seine Menge auf Eisenoxyd umgerechnet. Der Hauptnachteil dieser Methode liegt darin, daß die Reduktion des Eisenoxydes in der Wärme, und zwar zur Vermeidung von Verlusten an Jod, in fest in Rahmen eingespannten Stöpselflaschen vorgenommen werden muß, während die Titration des gebildeten Jodes nur in der Kälte ausgeführt werden darf.

Bei der zweiten bis jetzt bekannten titrimetrischen Eisenoxydbestimmung wird ebenfalls zu Oxydul reduziert, und zwar durch Zinnchlorür:



etwa angewandter Überschufs an titrierter Zinnchlorürlösung wird durch Jodlösung zurücktitriert. Der allgemeinen Benutzung dieser Methode steht entgegen, daß der Titer der Meßflüssigkeit höchst unbeständig, und daß noch eine zweite titrierte Lösung, die Jodlösung, erforderlich ist.

Man ist deshalb bei Bestimmung von Eisenoxyd in Salzen oder Erzen auf die Gewichtsanalyse oder auf vorherige Reduktion mit Zink und Säure und Titration mit Permanganat angewiesen. Im folgenden ist gezeigt, wie man die gewichtsanalytische Bestimmung durch eine direkte Titration von Eisenoxyd ersetzen kann.

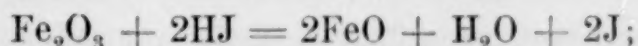
## Über eine neue Methode der Titration von Eisenoxydsalzen.

Von

HERMANN MORAHT.

Im Allgemeinen zieht man in der analytischen Praxis die maßanalytischen Methoden wegen ihrer schnellen Ausführbarkeit der Gewichtsanalyse vor, sobald man titrimetrisch ein gleich gutes Resultat erhalten kann. Für die so häufigen Bestimmungen des Eisenoxydes trifft dieses bis jetzt noch nicht zu. Allerdings kennen wir zwei maßanalytische Methoden der Bestimmung von Eisenoxyd, nach welchen dasselbe zu Oxydulsalz reduziert wird; doch konnten sie wegen einiger praktischen Unbequemlichkeiten eine allgemeinere Anwendung nicht erlangen.

Als Reduktionsmittel dient in dem einen Falle Jodwasserstoffsäure, bezw. Jodkalium in salzsaurer Lösung:



das ausgeschiedene Jod wird mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Thiosulfat titriert und seine Menge auf Eisenoxyd umgerechnet. Der Hauptnachteil dieser Methode liegt darin, daß die Reduktion des Eisenoxydes in der Wärme, und zwar zur Vermeidung von Verlusten an Jod, in fest in Rahmen eingespannten Stöpselflaschen vorgenommen werden muß, während die Titration des gebildeten Jodes nur in der Kälte ausgeführt werden darf.

Bei der zweiten bis jetzt bekannten titrimetrischen Eisenoxydbestimmung wird ebenfalls zu Oxydul reduziert, und zwar durch Zinnchlorür:



etwa angewandter Überschufs an titrierter Zinnchlorürlösung wird durch Jodlösung zurücktitriert. Der allgemeinen Benutzung dieser Methode steht entgegen, daß der Titer der Meßflüssigkeit höchst unbeständig, und daß noch eine zweite titrierte Lösung, die Jodlösung, erforderlich ist.

Man ist deshalb bei Bestimmung von Eisenoxyd in Salzen oder Erzen auf die Gewichtsanalyse oder auf vorherige Reduktion mit Zink und Säure und Titration mit Permanganat angewiesen. Im folgenden ist gezeigt, wie man die gewichtsanalytische Bestimmung durch eine direkte Titration von Eisenoxyd ersetzen kann.

Die maßanalytische Methode, welche ich hierdurch vorschlagen möchte, beruht auf den beiden bekanntesten Eisenoxyd-Reaktionen, nämlich auf der Bildung von Berlinerblau aus Eisenoxysalz und Ferrocyankalium und auf der Entstehung des roten Rhodaneisens durch Schwefelcyankalium.

Die Lösung eines Eisenoxysalzes giebt mit gelbem Blutlaugensalz so lange einen Niederschlag von Berlinerblau, bis alles vorhandene Eisenoxyd gefällt ist. Es wird also auch eine Lösung von Rhodaneisen durch Ferrocyankalium gefällt und damit entfärbt. Versetzt man eine Lösung, welche außer suspendiertem Berlinerblau noch geringe Mengen an Eisenoxysalz enthält, mit Rhodankalium, das als Indikator dient, so wird die rote Farbe des Eisenrhodanides auftreten. Doch muß diese bei weiterem Zusatz von Ferrocyankalium unter Bildung von Berlinerblau in dem Momente verschwinden, in welchem alles vorhandene Eisen in jene Verbindung übergeführt ist.

Um auf diese Thatsache eine quantitative maßanalytische Bestimmung von Eisenoxyd zu gründen, muß vor allem vorausgesetzt werden, daß das Berlinerblau eine einheitliche chemische Verbindung von der konstanten Zusammensetzung  $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$  ist. Dieses wurde wiederholt bestritten; doch scheint mir die Richtigkeit der Annahme durch A. CLASSEN<sup>1</sup> bewiesen zu sein. Er sagt l. c.:

„Um die Richtigkeit der Voraussetzung zu prüfen, löste ich 1 g reines Blutlaugensalz in Wasser, fällte es mit Eisenchlorid, zersetzte das ausgewaschene Berlinerblau mit Kalilauge und bestimmte die dazu (zur Oxydation des rückgebildeten Ferrocyankaliums zu rotem Blutlaugensalz) notwendige Menge Chamäleon, welche = 24.1 ccm war. 1 g desselben Blutlaugensalzes, direkt mit Schwefelsäure und Chamäleon gemessen, erforderte 24 ccm, also eine gleiche Menge.“

Eine zweite Notwendigkeit, um eine Eisenrhodanidlösung mit Ferrocyankalium titrieren zu können, besteht darin, den Endpunkt der Fällung und damit das Verschwinden der roten Farbe des Rhodaneisens deutlich sichtbar zu machen, d. h. die blaue Farbe des in der wässrigen Lösung suspendierten Berlinerblaus und die rote Färbung des vorhandenen Eisenrhodanides voneinander zu trennen. Dieser Anforderung kann leicht genügt werden: während nämlich das Berlinerblau in Äther ganz unlöslich ist, löst sich Rhodaneisen hierin leicht auf und kann stark verdünnten wässrigen

---

<sup>1</sup> Cf. *Mohrs Titrimethode*, Sechste Aufl. (1886), 235.

Die maßanalytische Methode, welche ich hierdurch vorschlagen möchte, beruht auf den beiden bekanntesten Eisenoxyd-Reaktionen, nämlich auf der Bildung von Berlinerblau aus Eisenoxysalz und Ferrocyankalium und auf der Entstehung des roten Rhodaneisens durch Schwefelcyankalium.

Die Lösung eines Eisenoxysalzes giebt mit gelbem Blutlaugensalz so lange einen Niederschlag von Berlinerblau, bis alles vorhandene Eisenoxyd gefällt ist. Es wird also auch eine Lösung von Rhodaneisen durch Ferrocyankalium gefällt und damit entfärbt. Versetzt man eine Lösung, welche außer suspendiertem Berlinerblau noch geringe Mengen an Eisenoxysalz enthält, mit Rhodankalium, das als Indikator dient, so wird die rote Farbe des Eisenrhodanides auftreten. Doch muß diese bei weiterem Zusatz von Ferrocyankalium unter Bildung von Berlinerblau in dem Momente verschwinden, in welchem alles vorhandene Eisen in jene Verbindung übergeführt ist.

Um auf diese Thatsache eine quantitative maßanalytische Bestimmung von Eisenoxyd zu gründen, muß vor allem vorausgesetzt werden, daß das Berlinerblau eine einheitliche chemische Verbindung von der konstanten Zusammensetzung  $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$  ist. Dieses wurde wiederholt bestritten; doch scheint mir die Richtigkeit der Annahme durch A. CLASSEN<sup>1</sup> bewiesen zu sein. Er sagt l. c.:

„Um die Richtigkeit der Voraussetzung zu prüfen, löste ich 1 g reines Blutlaugensalz in Wasser, fällte es mit Eisenchlorid, zersetzte das ausgewaschene Berlinerblau mit Kalilauge und bestimmte die dazu (zur Oxydation des rückgebildeten Ferrocyankaliums zu rotem Blutlaugensalz) notwendige Menge Chamäleon, welche = 24.1 ccm war. 1 g desselben Blutlaugensalzes, direkt mit Schwefelsäure und Chamäleon gemessen, erforderte 24 ccm, also eine gleiche Menge.“

Eine zweite Notwendigkeit, um eine Eisenrhodanidlösung mit Ferrocyankalium titrieren zu können, besteht darin, den Endpunkt der Fällung und damit das Verschwinden der roten Farbe des Rhodaneisens deutlich sichtbar zu machen, d. h. die blaue Farbe des in der wässrigen Lösung suspendierten Berlinerblaus und die rote Färbung des vorhandenen Eisenrhodanides voneinander zu trennen. Dieser Anforderung kann leicht genügt werden: während nämlich das Berlinerblau in Äther ganz unlöslich ist, löst sich Rhodaneisen hierin leicht auf und kann stark verdünnten wässrigen

---

<sup>1</sup> Cf. *Mohrs Titrimethode*, Sechste Aufl. (1886), 235.

Lösungen durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden. Wenn man also eine Eisenoxydsalzlösung, welche suspendiertes Berlinerblau und durch Zusatz von Rhodankalium daneben Eisenrhodanid enthält, mit Äther schüttelt, so wird man nach dem Absitzen der beiden Flüssigkeitsschichten über der blauen wässerigen Flüssigkeit eine Ätherschicht gewahren, welche durch gelöstes Rhodaneisen rot gefärbt ist. Durch Zusatz weiterer Mengen von Ferrocyankaliumlösung und nochmaliges Schütteln wird die Farbe der Ätherschicht mehr und mehr verschwinden, bis ein weiterer Tropfen der Lösung des gelben Blutlaugensalzes auch die letzten Spuren des noch vorhandenen Eisenrhodanides in Berlinerblau verwandelt und somit den Äther völlig entfärbt.

Bei der Ausführung der auf obiges Prinzip gegründeten Titration von Eisenoxydsalzen ist einige Vorsicht zu beobachten. Zunächst ist es nötig, die Reaktion zwischen Eisensalz und Ferrocyankalium in Stöpselflaschen mit gut eingeschliffenem Stopfen vorzunehmen, um durch heftiges Schütteln eine recht innige Berührung zwischen der wässerigen und ätherischen Flüssigkeit hervorrufen zu können. Auch ist das Öffnen der Flaschen vor dem Zusatz weiterer Blutlaugensalzlösung wegen der beim Schütteln verdunsteten geringen Äthermengen behutsam auszuführen.

Um sehr exakte Resultate zu erhalten, ist es zu empfehlen, zwei Titrationen auszuführen; die erste wird als Vorversuch, die zweite als endgültige Bestimmung angesehen. Man versetze die zu analysierende Eisenlösung oder einen bekannten Teil derselben in einer  $\frac{1}{2}$ -Liter-Stöpselflasche mit etwas Rhodankalium und etwa 50 ccm Äther, welcher sofort eine tiefrote Farbe annimmt. Dann fügt man nach und nach aus einer Bürette unter jedesmaligem heftigen Schütteln so lange Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalt hinzu, bis die Ätherschicht nach dem Absitzen nur noch schwach rosa oder farblos erscheint. Mit großer Vorsicht läßt sich schon hierbei ein zuverlässiges Resultat erhalten.

Nach beendetem Vorversuch versetzt man die zu bestimmende Eisenoxydlösung oder einen gemessenen Teil derselben in einer  $\frac{1}{2}$ -Liter-Stöpselflasche sofort mit fast der Anzahl ccm Ferrocyankaliumlösung, wie sie sich aus dem Vorversuch ergab, rührt um und fügt nun erst den Indikator Rhodankalium und eine genügende Menge Äther hinzu. Nach dem Umschütteln und Absitzen der beiden Flüssigkeiten erscheint dann der Äther nur ganz schwach rosa gefärbt, und ein oder wenige Tropfen der Meßflüssigkeit genügen,

Lösungen durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden. Wenn man also eine Eisenoxydsalzlösung, welche suspendiertes Berlinerblau und durch Zusatz von Rhodankalium daneben Eisenrhodanid enthält, mit Äther schüttelt, so wird man nach dem Absitzen der beiden Flüssigkeitsschichten über der blauen wässerigen Flüssigkeit eine Ätherschicht gewahren, welche durch gelöstes Rhodaneisen rot gefärbt ist. Durch Zusatz weiterer Mengen von Ferrocyankaliumlösung und nochmaliges Schütteln wird die Farbe der Ätherschicht mehr und mehr verschwinden, bis ein weiterer Tropfen der Lösung des gelben Blutlaugensalzes auch die letzten Spuren des noch vorhandenen Eisenrhodanides in Berlinerblau verwandelt und somit den Äther völlig entfärbt.

Bei der Ausführung der auf obiges Prinzip gegründeten Titration von Eisenoxydsalzen ist einige Vorsicht zu beobachten. Zunächst ist es nötig, die Reaktion zwischen Eisensalz und Ferrocyankalium in Stöpselflaschen mit gut eingeschliffenem Stopfen vorzunehmen, um durch heftiges Schütteln eine recht innige Berührung zwischen der wässerigen und ätherischen Flüssigkeit hervorrufen zu können. Auch ist das Öffnen der Flaschen vor dem Zusatz weiterer Blutlaugensalzlösung wegen der beim Schütteln verdunsteten geringen Äthermengen behutsam auszuführen.

Um sehr exakte Resultate zu erhalten, ist es zu empfehlen, zwei Titrationen auszuführen; die erste wird als Vorversuch, die zweite als endgültige Bestimmung angesehen. Man versetze die zu analysierende Eisenlösung oder einen bekannten Teil derselben in einer  $\frac{1}{2}$ -Liter-Stöpselflasche mit etwas Rhodankalium und etwa 50 ccm Äther, welcher sofort eine tiefrote Farbe annimmt. Dann fügt man nach und nach aus einer Bürette unter jedesmaligem heftigen Schütteln so lange Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalt hinzu, bis die Ätherschicht nach dem Absitzen nur noch schwach rosa oder farblos erscheint. Mit großer Vorsicht läßt sich schon hierbei ein zuverlässiges Resultat erhalten.

Nach beendetem Vorversuch versetzt man die zu bestimmende Eisenoxydlösung oder einen gemessenen Teil derselben in einer  $\frac{1}{2}$ -Liter-Stöpselflasche sofort mit fast der Anzahl ccm Ferrocyankaliumlösung, wie sie sich aus dem Vorversuch ergab, rührt um und fügt nun erst den Indikator Rhodankalium und eine genügende Menge Äther hinzu. Nach dem Umschütteln und Absitzen der beiden Flüssigkeiten erscheint dann der Äther nur ganz schwach rosa gefärbt, und ein oder wenige Tropfen der Meßflüssigkeit genügen,

ihn völlig zu entfärben. Da das gebildete Berlinerblau eine geringe violette Oberflächenfarbe zeigt, bemerkt man die Farblosigkeit der darüber stehenden Ätherschicht am besten, wenn man schräg von unten her dieselbe durchblickt.

Der Titer der als Mefsflüssigkeit dienenden Lösung von gelbem Blutlaugensalz kann festgestellt werden durch Titration mit Chamäleon, wodurch dasselbe in Ferricyankalium übergeführt wird. Doch ist der Endpunkt der Reaktion, also der Übergang von der Farbe des roten Blutlaugensalzes in die des Chamäleons, schwer zu erkennen; auch wird derselbe durch Anwendung von Ferrisalz als Indikator kaum besser markiert. Jedenfalls ist es weit bequemer, nach oben beschriebener Methode den Titer der Mefsflüssigkeit zu bestimmen, indem man gewogene Mengen reinen Eisens in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali löst, und nach dem Wegkochen alles überschüssigen Chlors die Anzahl ccm der Ferrocyankaliumlösung bestimmt, welche nötig sind, das vorhandene Eisenoxysalz in Berlinerblau überzuführen. Man erhält so direkt die Menge Eisen, welcher 1 ccm der Mefsflüssigkeit entspricht.

I. Abgewogen: 0.1536 g Blumendraht, entspr. 0.1535 g Fe.  
Verbraucht: 30.1 ccm  $K_4FeCy_6$ -Lösung.

Demnach entspricht 1 ccm der Mefsflüssigkeit 0.0051 g Fe.

II. Abgewogen: 0.1527 g Blumendraht, entspr. 0.1526 g Fe.  
Verbraucht: 29.9 ccm  $K_4FeCy_6$ -Lösung.

Demnach entspricht 1 ccm der Mefsflüssigkeit 0.0051 g Fe.

Mit dieser Lösung von gelbem Blutlaugensalz, deren Titer für Eisen somit festgestellt war, wurden verschiedene Eisenoxysalzlösungen titriert, deren Gehalt an Eisenoxyd durch Gewichtsanalyse zugleich ermittelt wurde. Es waren dies zwei Lösungen von Eisenchlorid und eine Lösung von Eisenammonalaun.

### I. Erste Eisenchloridlösung.

#### 1. Versuch:

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme $Fe_2O_3$	0.3366
Diesen entsprechen Gramme Fe.....	0.23565
Zur Titration verbrauchte ccm $K_4FeCy_6$ -Lösung	46.4
Diesen entsprechen Gramme Fe.....	0.23664

ihn völlig zu entfärben. Da das gebildete Berlinerblau eine geringe violette Oberflächenfarbe zeigt, bemerkt man die Farblosigkeit der darüber stehenden Ätherschicht am besten, wenn man schräg von unten her dieselbe durchblickt.

Der Titer der als Mefsflüssigkeit dienenden Lösung von gelbem Blutlaugensalz kann festgestellt werden durch Titration mit Chamäleon, wodurch dasselbe in Ferricyankalium übergeführt wird. Doch ist der Endpunkt der Reaktion, also der Übergang von der Farbe des roten Blutlaugensalzes in die des Chamäleons, schwer zu erkennen; auch wird derselbe durch Anwendung von Ferrisalz als Indikator kaum besser markiert. Jedenfalls ist es weit bequemer, nach oben beschriebener Methode den Titer der Mefsflüssigkeit zu bestimmen, indem man gewogene Mengen reinen Eisens in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali löst, und nach dem Wegkochen alles überschüssigen Chlors die Anzahl ccm der Ferrocyankaliumlösung bestimmt, welche nötig sind, das vorhandene Eisenoxysalz in Berlinerblau überzuführen. Man erhält so direkt die Menge Eisen, welcher 1 ccm der Mefsflüssigkeit entspricht.

I. Abgewogen: 0.1536 g Blumendraht, entspr. 0.1535 g Fe.  
Verbraucht: 30.1 ccm  $K_4FeCy_6$ -Lösung.

Demnach entspricht 1 ccm der Mefsflüssigkeit 0.0051 g Fe.

II. Abgewogen: 0.1527 g Blumendraht, entspr. 0.1526 g Fe.  
Verbraucht: 29.9 ccm  $K_4FeCy_6$ -Lösung.

Demnach entspricht 1 ccm der Mefsflüssigkeit 0.0051 g Fe.

Mit dieser Lösung von gelbem Blutlaugensalz, deren Titer für Eisen somit festgestellt war, wurden verschiedene Eisenoxysalzlösungen titriert, deren Gehalt an Eisenoxyd durch Gewichtsanalyse zugleich ermittelt wurde. Es waren dies zwei Lösungen von Eisenchlorid und eine Lösung von Eisenammonalaun.

### I. Erste Eisenchloridlösung.

#### 1. Versuch:

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme $Fe_2O_3$	0.3366
Diesen entsprechen Gramme Fe.....	0.23565
Zur Titration verbrauchte ccm $K_4FeCy_6$ -Lösung	46.4
Diesen entsprechen Gramme Fe.....	0.23664

## 2. Versuch:

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.3398  
 Diesen entsprechen Gramme Fe: ..... 0.2379  
 Zur Titration verbrauchte ccm  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung 46.4  
 Diesen entsprechen Gramme Fe .... 0.23664

## II. Zweite Eisenchloridlösung.

### 1. Versuch.

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.21525  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.15067  
 Zur Titration verbrauchte ccm  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung 29.6  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.15096

### 2. Versuch:

In 2 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.0862  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.0603  
 Zur Titration verbrauchte ccm  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung 11.9  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.06069

## III. Eisenammonalaunlösung.

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.0828  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.0580  
 Zur Titration verbrauchte ccm  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung 11.4  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.05814

Endlich wurden zwei Portionen von wiederholt umkrystallisiertem und sorgfältig zwischen Fließpapier getrocknetem Eisenammonalaun abgewogen, in Wasser gelöst und auf ihren Eisengehalt titriert:

Versuch	Abgewogene Salzmenge	Verbrauchte ccm $\text{K}_4\text{FeCy}_6$	Entsprechend einem Eisengehalt von	
			in Grammen	in Prozenten
I	0.3211 g	7.32	0.03733	11.626
II	0.6783 g	15.45	0.0788	11.617
für $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ berechnete Prozente Fe . . . .				11.620

Wie aus den gegebenen Zahlenwerten zu ersehen ist, liefert obige direkte Titration von Eisenoxyd recht befriedigende Resultate; doch ist sie einer geringen Einschränkung unterworfen. Es darf neben dem zu bestimmenden Eisenoxyd nicht Eisenoxydul zugegen sein, denn letzteres würde ja ebenfalls zersetzend auf das gelbe Blutlaugensalz einwirken. Eine teilweise Reduktion des zu bestimmenden Eisenoxydsalzes zu Oxydul durch den vorhandenen Äther während der Titration ist nicht zu befürchten, wenn es

## 2. Versuch:

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.3398  
 Diesen entsprechen Gramme Fe: ..... 0.2379  
 Zur Titration verbrauchte ccm  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung 46.4  
 Diesen entsprechen Gramme Fe .... 0.23664

## II. Zweite Eisenchloridlösung.

### 1. Versuch.

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.21525  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.15067  
 Zur Titration verbrauchte ccm  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung 29.6  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.15096

### 2. Versuch:

In 2 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.0862  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.0603  
 Zur Titration verbrauchte ccm  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung 11.9  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.06069

## III. Eisenammonalaunlösung.

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.0828  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.0580  
 Zur Titration verbrauchte ccm  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ -Lösung 11.4  
 Diesen entsprechen Gramme Fe ..... 0.05814

Endlich wurden zwei Portionen von wiederholt umkrystallisiertem und sorgfältig zwischen Fließpapier getrocknetem Eisenammonalaun abgewogen, in Wasser gelöst und auf ihren Eisengehalt titriert:

Versuch	Abgewogene Salzmenge	Verbrauchte ccm $\text{K}_4\text{FeCy}_6$	Entsprechend einem Eisengehalt von	
			in Grammen	in Prozenten
I	0.3211 g	7.32	0.03733	11.626
II	0.6783 g	15.45	0.0788	11.617
für $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ berechnete Prozente Fe . . . .				11.620

Wie aus den gegebenen Zahlenwerten zu ersehen ist, liefert obige direkte Titration von Eisenoxyd recht befriedigende Resultate; doch ist sie einer geringen Einschränkung unterworfen. Es darf neben dem zu bestimmenden Eisenoxyd nicht Eisenoxydul zugegen sein, denn letzteres würde ja ebenfalls zersetzend auf das gelbe Blutlaugensalz einwirken. Eine teilweise Reduktion des zu bestimmenden Eisenoxydsalzes zu Oxydul durch den vorhandenen Äther während der Titration ist nicht zu befürchten, wenn es

auch scheint, daß derselbe bei langem Stehen etwas reduzierend auf jenes einwirkt. Wenigstens wurde die Beobachtung gemacht, daß eine Ätherschicht, welche durch Spuren von vorhandenem Rhodaneisen schwach rosa gefärbt war, nach tagelangem Stehen in der Stöpfelflasche ihre Farbe verlor und auch nach dem Schütteln nicht wiedergewann.

Die beschriebene Methode hat große Vorteile vor den bisher angegebenen Wegen der Titration von Eisenoxyd voraus; sie ist genauer und kann nicht nur, wie die früheren Methoden, in salzsaurer, sondern in jeder sauren und auch in neutraler Lösung vorgenommen werden. Wünscht man zu kontrollieren, ob man richtig gearbeitet und nicht etwa einen Überschufs der Mefsflüssigkeit angewandt hat, so filtriere man eine Probe der wässerigen Flüssigkeit vom gebildeten Berliner Blau ab; das Filtrat muß farblos sein, da außer jenem alle Endprodukte der Reaktion ungefärbt sind. Auch muß es durch eine Spur von Eisenoxyd wieder rein rot, und nicht blau gefärbt werden.

Die oben angegebenen Analysen scheinen ein weiterer Beweis dafür zu sein, daß das in verdünnter wässeriger Lösung von Ferrisalzen durch Ferrocyankalium erzeugte Berliner Blau eine einheitliche chemische Verbindung von konstanter Zusammensetzung ist, denn sonst hätten weit mehr wechselnde Resultate erhalten werden müssen. Ob ferner die als Mefsflüssigkeit dienende Lösung von gelbem Blutlaugensalz haltbar ist, oder ob sie sich beim Stehen im Laufe der Zeit zersetzt, was in Handbüchern der Chemie erwähnt wird, muß die Erfahrung lehren. Jedoch scheint der Titer verhältnismäßig beständig zu sein, da die zu obigen Versuchen dienende Lösung von Ferrocyankalium nach Verlauf von drei Monaten ihren Gehalt nicht verändert hatte.

Der beschriebene neue Weg der Titration von Ferrisalzen scheint eine ebenso schnelle und bequeme wie genaue Bestimmung des Eisengehaltes in Ferriverbindungen zu ermöglichen, ob diese nun als Lösung oder als feste Körper, Erze etc. vorliegen. Denn die letzteren hat man nur in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali zu lösen und das Chlor vollständig zu verjagen, worauf man mit der Titration beginnen kann. Diese maßanalytische Methode scheint nach den bisherigen Erfahrungen exakt genug zu sein, um die Gewichtsanalyse bei Eisenoxydbestimmungen in der chemischen Praxis zu ersetzen.

*Chemisches Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.*

auch scheint, daß derselbe bei langem Stehen etwas reduzierend auf jenes einwirkt. Wenigstens wurde die Beobachtung gemacht, daß eine Ätherschicht, welche durch Spuren von vorhandenem Rhodaneisen schwach rosa gefärbt war, nach tagelangem Stehen in der Stöpfelflasche ihre Farbe verlor und auch nach dem Schütteln nicht wiedergewann.

Die beschriebene Methode hat große Vorteile vor den bisher angegebenen Wegen der Titration von Eisenoxyd voraus; sie ist genauer und kann nicht nur, wie die früheren Methoden, in salzsaurer, sondern in jeder sauren und auch in neutraler Lösung vorgenommen werden. Wünscht man zu kontrollieren, ob man richtig gearbeitet und nicht etwa einen Überschufs der Mefsflüssigkeit angewandt hat, so filtriere man eine Probe der wässerigen Flüssigkeit vom gebildeten Berliner Blau ab; das Filtrat muß farblos sein, da außer jenem alle Endprodukte der Reaktion ungefärbt sind. Auch muß es durch eine Spur von Eisenoxyd wieder rein rot, und nicht blau gefärbt werden.

Die oben angegebenen Analysen scheinen ein weiterer Beweis dafür zu sein, daß das in verdünnter wässeriger Lösung von Ferrisalzen durch Ferrocyankalium erzeugte Berliner Blau eine einheitliche chemische Verbindung von konstanter Zusammensetzung ist, denn sonst hätten weit mehr wechselnde Resultate erhalten werden müssen. Ob ferner die als Mefsflüssigkeit dienende Lösung von gelbem Blutlaugensalz haltbar ist, oder ob sie sich beim Stehen im Laufe der Zeit zersetzt, was in Handbüchern der Chemie erwähnt wird, muß die Erfahrung lehren. Jedoch scheint der Titer verhältnismäßig beständig zu sein, da die zu obigen Versuchen dienende Lösung von Ferrocyankalium nach Verlauf von drei Monaten ihren Gehalt nicht verändert hatte.

Der beschriebene neue Weg der Titration von Ferrisalzen scheint eine ebenso schnelle und bequeme wie genaue Bestimmung des Eisengehaltes in Ferriverbindungen zu ermöglichen, ob diese nun als Lösung oder als feste Körper, Erze etc. vorliegen. Denn die letzteren hat man nur in Salzsäure unter Zusatz von etwas chloresaurem Kali zu lösen und das Chlor vollständig zu verjagen, worauf man mit der Titration beginnen kann. Diese maßanalytische Methode scheint nach den bisherigen Erfahrungen exakt genug zu sein, um die Gewichtsanalyse bei Eisenoxydbestimmungen in der chemischen Praxis zu ersetzen.

*Chemisches Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.*

# Beiträge zur Kenntnis der Palladiumverbindungen.

Von

MICHAEL FRENKEL.<sup>1</sup>

## Einleitung.

Im System der qualitativen Analyse, welches sich auf das Verhalten der Elemente gegen Schwefelwasserstoff gründet, finden die Metalle der Platingruppe keine scharf präzierte Stellung. Sie werden wohl in die analytischen Gruppen des Systems eingereiht, jedoch geschieht dieses in sehr gezwungener Weise. Gewöhnlich werden Ruthenium, Rhodium, Palladium und Osmium zu derjenigen analytischen Metallgruppe gezählt, die gekennzeichnet wird durch die Unlöslichkeit der entsprechenden Schwefelmetalle sowohl in verdünnten Säuren, als auch in Schwefelammonium, während Platin und Iridium bei den Metallen zu stehen kommen, deren Schwefelverbindungen in verdünnten Säuren unlöslich, in Schwefelammonium aber leicht löslich sind.

Es ist jedoch für die Platinmetalle weder die Fällung durch Schwefelwasserstoff eine vollständige, noch das Verhalten zu Schwefelammonium der oben erwähnten Definition ganz entsprechend.

Was die Fällung durch Schwefelwasserstoff betrifft, so sagt FRIESEN:<sup>2</sup> „Die Platinerzmetalle werden schwer ausgefällt. Man muß andauernd und unter Erwärmen Gas einleiten, wenn der Zweck erreicht werden soll.“ Dieses hat für alle Fälle nur Anwendung auf Platin, Palladium und Iridium.

Ruthenium wird nur aus einer wässerigen Lösung seines Tetroxydes oder der Überruthensäure quantitativ gefällt; von den übrigen Oxydationsstufen ist bekannt, daß das Sesquioxid und der Oxyd unvollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.<sup>3</sup> Das Verhalten des Oxyduls

<sup>1</sup> Diese Untersuchung wurde durch die Liberalität der Platinschmelze von W. C. HERAEUS in Hanau a. M. außerordentlich begünstigt, indem sie außer anderen sehr schönen, zum Teil neuen Präparaten aus der Gruppe der Platinmetalle auch reichliche Palladiummaterialien zur Untersuchung übersandte. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Firma W. C. HERAEUS für diese Förderung wissenschaftlicher Arbeit auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

G. KRÜSS.

<sup>2</sup> *Qual. Anal.*, 15. Aufl., 500.

<sup>3</sup> CLAUS: *Ann. Chem. Pharm.*, 56, 260.

# Beiträge zur Kenntnis der Palladiumverbindungen.

Von

MICHAEL FRENKEL.<sup>1</sup>

## Einleitung.

Im System der qualitativen Analyse, welches sich auf das Verhalten der Elemente gegen Schwefelwasserstoff gründet, finden die Metalle der Platingruppe keine scharf präzierte Stellung. Sie werden wohl in die analytischen Gruppen des Systems eingereiht, jedoch geschieht dieses in sehr gezwungener Weise. Gewöhnlich werden Ruthenium, Rhodium, Palladium und Osmium zu derjenigen analytischen Metallgruppe gezählt, die gekennzeichnet wird durch die Unlöslichkeit der entsprechenden Schwefelmetalle sowohl in verdünnten Säuren, als auch in Schwefelammonium, während Platin und Iridium bei den Metallen zu stehen kommen, deren Schwefelverbindungen in verdünnten Säuren unlöslich, in Schwefelammonium aber leicht löslich sind.

Es ist jedoch für die Platinmetalle weder die Fällung durch Schwefelwasserstoff eine vollständige, noch das Verhalten zu Schwefelammonium der oben erwähnten Definition ganz entsprechend.

Was die Fällung durch Schwefelwasserstoff betrifft, so sagt FRFSENIUS:<sup>2</sup> „Die Platinerzmetalle werden schwer ausgefällt. Man muß andauernd und unter Erwärmen Gas einleiten, wenn der Zweck erreicht werden soll.“ Dieses hat für alle Fälle nur Anwendung auf Platin, Palladium und Iridium.

Ruthenium wird nur aus einer wässerigen Lösung seines Tetroxydes oder der Überruthensäure quantitativ gefällt; von den übrigen Oxydationsstufen ist bekannt, daß das Sesquioxid und der Oxyd unvollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.<sup>3</sup> Das Verhalten des Oxyduls

<sup>1</sup> Diese Untersuchung wurde durch die Liberalität der Platinschmelze von W. C. HERAEUS in Hanau a. M. außerordentlich begünstigt, indem sie außer anderen sehr schönen, zum Teil neuen Präparaten aus der Gruppe der Platinmetalle auch reichliche Palladiummaterialien zur Untersuchung übersandte. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Firma W. C. HERAEUS für diese Förderung wissenschaftlicher Arbeit auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

G. KRÜSS.

<sup>2</sup> *Qual. Anal.*, 15. Aufl., 500.

<sup>3</sup> CLAUS: *Ann. Chem. Pharm.*, 56, 260.

und des Heptoxydes zu Schwefelwasserstoff ist nicht studiert worden. Was das Trioxyd oder die Ruthensäure anbelangt, so liegen über das Verhalten derselben zu Schwefelwasserstoff keine positiven Versuche vor; es ist jedoch wohl kein Zweifel, daß aus einer Lösung von ruthensaurem Alkali die Fällung durch Schwefelwasserstoff eine unvollkommene sein wird, denn ruthenraures Salz wird beim Ansäuern zerlegt in Überruthensäure und Oxyd, oder in Sesquioxid und Sauerstoff;<sup>1</sup> wie oben erwähnt, ist in diesen Formen das Ruthenium durch Schwefelwasserstoff nur zum Teil fällbar.

Vom Rhodium wissen wir, daß die Oxydverbindungen durch Schwefelwasserstoff ebenfalls nur unvollkommen gefällt werden.<sup>2</sup> Das vollständige Ausfällen des Osmiums aus den Oxydverbindungen ist nach CLAUS<sup>3</sup> selbst bei wiederholtem Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Erhitzen sehr schwer zu erreichen.

Hiernach können die Platinmetalle also nicht ohne weiteres in Summa zu der Gruppe der aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle gezählt werden; es muß in Betracht gezogen werden, daß in dem Filtrate von der Schwefelwasserstoff-Fällung noch auf einzelne Metalle der Platingruppe zu fahnden ist. Allerdings fallen manche der durch Schwefelwasserstoff unvollständig sich niederschlagenden Platinmetallverbindungen (z. B. Rutheniumoxyd) vollständig aus, wenn man die Lösung mit Schwefelammonium und hernach mit einer Säure versetzt. Diese Behandlungsart beeinträchtigt nicht den weiteren Gang der Analyse der vom Schwefelwasserstoffniederschlag getrennten Metalle, und könnte vielleicht der Vorschlag gemacht werden, diese Eigenschaft beim Gang der Analyse zu berücksichtigen.

Für die Analyse der Platinmetalle von Wichtigkeit ist fernerhin das Verhalten der gefällten Sulfide gegen Schwefelammonium; in diesem ist nur Schwefeliridium vollkommen und leicht löslich. Obgleich Schwefelplatin gewöhnlich zu den in Schwefelammonium unlöslichen Sulfiden gezählt wird, so trifft dieses nur zu, wenn keine anderen Sulfide zugegen sind; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelgold (und Schwefelarsen, Schwefelantimon und Schwefelzinn) geht auch Schwefelplatin in Lösung.

---

<sup>1</sup> CLAUS: *Ann. Chem. Pharm.*, **59**, 237.

<sup>2</sup> FELLEBERG: *Pogg. Ann.*, **50**, 63.

<sup>3</sup> GMELINKRAUT, **3** (1875), 1349.

und des Heptoxydes zu Schwefelwasserstoff ist nicht studiert worden. Was das Trioxyd oder die Ruthensäure anbelangt, so liegen über das Verhalten derselben zu Schwefelwasserstoff keine positiven Versuche vor; es ist jedoch wohl kein Zweifel, daß aus einer Lösung von ruthensaurem Alkali die Fällung durch Schwefelwasserstoff eine unvollkommene sein wird, denn ruthenraures Salz wird beim Ansäuern zerlegt in Überruthensäure und Oxyd, oder in Sesquioxid und Sauerstoff;<sup>1</sup> wie oben erwähnt, ist in diesen Formen das Ruthenium durch Schwefelwasserstoff nur zum Teil fällbar.

Vom Rhodium wissen wir, daß die Oxydverbindungen durch Schwefelwasserstoff ebenfalls nur unvollkommen gefällt werden.<sup>2</sup> Das vollständige Ausfällen des Osmiums aus den Oxydverbindungen ist nach CLAUS<sup>3</sup> selbst bei wiederholtem Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Erhitzen sehr schwer zu erreichen.

Hiernach können die Platinmetalle also nicht ohne weiteres in Summa zu der Gruppe der aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle gezählt werden; es muß in Betracht gezogen werden, daß in dem Filtrate von der Schwefelwasserstoff-Fällung noch auf einzelne Metalle der Platingruppe zu fahnden ist. Allerdings fallen manche der durch Schwefelwasserstoff unvollständig sich niederschlagenden Platinmetallverbindungen (z. B. Rutheniumoxyd) vollständig aus, wenn man die Lösung mit Schwefelammonium und hernach mit einer Säure versetzt. Diese Behandlungsart beeinträchtigt nicht den weiteren Gang der Analyse der vom Schwefelwasserstoffniederschlag getrennten Metalle, und könnte vielleicht der Vorschlag gemacht werden, diese Eigenschaft beim Gang der Analyse zu berücksichtigen.

Für die Analyse der Platinmetalle von Wichtigkeit ist fernerhin das Verhalten der gefällten Sulfide gegen Schwefelammonium; in diesem ist nur Schwefeliridium vollkommen und leicht löslich. Obgleich Schwefelplatin gewöhnlich zu den in Schwefelammonium unlöslichen Sulfiden gezählt wird, so trifft dieses nur zu, wenn keine anderen Sulfide zugegen sind; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelgold (und Schwefelarsen, Schwefelantimon und Schwefelzinn) geht auch Schwefelplatin in Lösung.

---

<sup>1</sup> CLAUS: *Ann. Chem. Pharm.*, **59**, 237.

<sup>2</sup> FELLEBERG: *Pogg. Ann.*, **50**, 63.

<sup>3</sup> GMELINKRAUT, **3** (1875), 1349.

Im Lehrbuche von FRESSENIUS<sup>1</sup> ist allerdings auf die unvollständige Löslichkeit des Schwefelplatins in Schwefelammonium aufmerksam gemacht, und auch bei CLASSEN<sup>2</sup> finden wir das Platin zweimal angeführt, sowohl bei den Metallen, deren Sulfide in Schwefelammonium unlöslich, als auch bei denjenigen, deren Sulfide darin löslich sind. Auch ein aus Rutheniums sesquioxidlösungen gefälltes Schwefelruthenium ist in Schwefelammonium zum Teil löslich, trotzdem es gewöhnlich zu den darin unlöslichen Sulfiden gezählt wird.

Jedenfalls ist auf die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffniederschlags der Umstand von Einfluss, ob kalt oder heiß gefällt wurde. In der Kälte wird Platin und Rhodium sehr unvollständig gefällt, heiß dagegen ist die Fällung eine erfolgreichere. Aus heißer Lösung wird aber bei Anwesenheit von Gold das letztere metallisch abgeschieden und bleibt beim Behandeln des Niederschlages mit Schwefelammonium dann ungelöst, wodurch die Untersuchung des unlöslichen Teiles der Schwefelwasserstoff-Fällung kompliziert wird.

Es ist zur Zeit nicht möglich, auf Grund des Verhaltens zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium die Platinmetalle aus ihren Lösungen von den übrigen Elementen, sowie in Untergruppen scharf zu trennen. Der Grund, weshalb in dieser Richtung nicht die genügende Sicherheit der Analyse geschaffen wurde, dürfte in dem Umstande zu suchen sein, daß überhaupt nur in seltenen Fällen Lösungen unbekannten Ursprungs zur Untersuchung gelangen, die eine Mischung von Verbindungen der Platinmetalle neben anderen Substanzen enthalten, so daß man gezwungen wäre, den gewöhnlichen systematischen Gang der Analyse einzuschlagen.

Es handelt sich bei der Verarbeitung der Platinmetalle fast stets nur um die Trennung dieser Elemente voneinander. Höchst wichtig in dieser Beziehung ist das Verhalten der Metalle gegen Säuren.

Eine Ausnahmestellung nimmt zunächst das Palladium ein; dasselbe wird von Salpetersäure leicht, von Salzsäure wenig gelöst. Die übrigen Platinmetalle werden von diesen Säuren nicht angegriffen. Königswasser löst Platin, ist auf Rhodium und Ruthenium ganz ohne Wirkung und wirkt lösend auf Iridium und Osmium, nur wenn dieselben im Zustande feinsten Verteilung vorliegen; die stark geglähten Metalle greift es nicht an. Für eine mechanische Mischung der geglähten Platinmetalle würde die successive Behandlung mit Sal-

<sup>1</sup> *Qual. Anal.*, 15. Aufl., 194.

<sup>2</sup> *Qual. Anal.*, 3. Aufl., 77, 78.

Im Lehrbuche von FRESSENIUS<sup>1</sup> ist allerdings auf die unvollständige Löslichkeit des Schwefelplatins in Schwefelammonium aufmerksam gemacht, und auch bei CLASSEN<sup>2</sup> finden wir das Platin zweimal angeführt, sowohl bei den Metallen, deren Sulfide in Schwefelammonium unlöslich, als auch bei denjenigen, deren Sulfide darin löslich sind. Auch ein aus Rutheniums sesquioxidlösungen gefälltes Schwefelruthenium ist in Schwefelammonium zum Teil löslich, trotzdem es gewöhnlich zu den darin unlöslichen Sulfiden gezählt wird.

Jedenfalls ist auf die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffniederschlags der Umstand von Einfluss, ob kalt oder heiß gefällt wurde. In der Kälte wird Platin und Rhodium sehr unvollständig gefällt, heiß dagegen ist die Fällung eine erfolgreichere. Aus heißer Lösung wird aber bei Anwesenheit von Gold das letztere metallisch abgeschieden und bleibt beim Behandeln des Niederschlags mit Schwefelammonium dann ungelöst, wodurch die Untersuchung des unlöslichen Teiles der Schwefelwasserstoff-Fällung kompliziert wird.

Es ist zur Zeit nicht möglich, auf Grund des Verhaltens zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium die Platinmetalle aus ihren Lösungen von den übrigen Elementen, sowie in Untergruppen scharf zu trennen. Der Grund, weshalb in dieser Richtung nicht die genügende Sicherheit der Analyse geschaffen wurde, dürfte in dem Umstande zu suchen sein, daß überhaupt nur in seltenen Fällen Lösungen unbekannten Ursprungs zur Untersuchung gelangen, die eine Mischung von Verbindungen der Platinmetalle neben anderen Substanzen enthalten, so daß man gezwungen wäre, den gewöhnlichen systematischen Gang der Analyse einzuschlagen.

Es handelt sich bei der Verarbeitung der Platinmetalle fast stets nur um die Trennung dieser Elemente voneinander. Höchst wichtig in dieser Beziehung ist das Verhalten der Metalle gegen Säuren.

Eine Ausnahmestellung nimmt zunächst das Palladium ein; dasselbe wird von Salpetersäure leicht, von Salzsäure wenig gelöst. Die übrigen Platinmetalle werden von diesen Säuren nicht angegriffen. Königswasser löst Platin, ist auf Rhodium und Ruthenium ganz ohne Wirkung und wirkt lösend auf Iridium und Osmium, nur wenn dieselben im Zustande feinsten Verteilung vorliegen; die stark geglühten Metalle greift es nicht an. Für eine mechanische Mischung der geglühten Platinmetalle würde die successive Behandlung mit Sal-

<sup>1</sup> *Qual. Anal.*, 15. Aufl., 194.

<sup>2</sup> *Qual. Anal.*, 3. Aufl., 77, 78.

petersäure und Königswasser ein Mittel abgeben, eine quantitative Trennung in drei Portionen zu bewerkstelligen, deren erste sämtliches Palladium, die zweite das Platin und der unlösliche Rückstand die übrigen Metalle enthalten würde.

In der Natur aber müssen wohl andere Verhältnisse vorliegen. Behandelt man das natürliche Platinerz mit Königswasser bis zur Erschöpfung, so findet man sämtliche Platinmetalle sowohl in der Lösung, als im Rückstande. Es ist nun bekannt, daß im natürlichen Platinerze die Metalle miteinander in verschiedenen Verhältnissen legiert sind, und daß diese Legierungen der Wirkung von chemischen Agentien und speziell von Königswasser in höherem Grade widerstehen, als die darin enthaltenen freien Metalle.

Bis jetzt ist, wie es scheint, noch nicht versucht worden, eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten der Legierungen und der einzelnen Platinmetalle zu geben. Vielleicht könnte folgende Betrachtung über die krystallographischen Eigenschaften dieser Metalle einiges Licht darauf werfen.

Über die Krystallform der reinen Platinmetalle ist wenig bekannt. Vom Ruthenium und Rhodium fehlen uns jegliche Angaben über ihre Krystallform im reinen Zustande. Palladium ist dimorph; das aus Brasilien stammende ist regulär, dasjenige aus dem Harze hexagonal. Aus der Thatsache, daß das Osmiumiridium bei wechselndem Gehalt an Osmium und Iridium stets hexagonal erscheint, hat ROSE<sup>1</sup> den Schluss gezogen, daß auch den beiden reinen Metallen die hexagonale Krystallform zukommt.

Das Platin schliesslich ist in reinem Zustande nur in regulärer Krystallform bekannt.

Wenn wir nun die mineralogischen Individuen der Platingruppe betrachten, die in chemischer Beziehung Legierungen darstellen, so finden wir, daß in denselben die nämlichen Metalle, je nach dem Mineral, entweder in regulärer, oder in hexagonaler Krystallform auftreten. Nach P. GROTH<sup>2</sup> erscheint das Platin in reinem Zustande, in Pt-haltigem Iridium und im regulären Palladium regulär; hexagonal tritt es nur auf in isomorphen Mischungen, nämlich im Osmiridium und untergeordnet im Palladium. Noch auffallender erweist sich die Dimorphie am Iridium, welches für sich und platinhaltig im

<sup>1</sup> *Berl. Akad. Ber.* (1849), 98; GMELIN-KRAUT, III (1885), 1290.

<sup>2</sup> *Tabell. Übers. d. Mineralien* (1882), 13.

petersäure und Königswasser ein Mittel abgeben, eine quantitative Trennung in drei Portionen zu bewerkstelligen, deren erste sämtliches Palladium, die zweite das Platin und der unlösliche Rückstand die übrigen Metalle enthalten würde.

In der Natur aber müssen wohl andere Verhältnisse vorliegen. Behandelt man das natürliche Platinerz mit Königswasser bis zur Erschöpfung, so findet man sämtliche Platinmetalle sowohl in der Lösung, als im Rückstande. Es ist nun bekannt, daß im natürlichen Platinerze die Metalle miteinander in verschiedenen Verhältnissen legiert sind, und daß diese Legierungen der Wirkung von chemischen Agentien und speziell von Königswasser in höherem Grade widerstehen, als die darin enthaltenen freien Metalle.

Bis jetzt ist, wie es scheint, noch nicht versucht worden, eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten der Legierungen und der einzelnen Platinmetalle zu geben. Vielleicht könnte folgende Betrachtung über die krystallographischen Eigenschaften dieser Metalle einiges Licht darauf werfen.

Über die Krystallform der reinen Platinmetalle ist wenig bekannt. Vom Ruthenium und Rhodium fehlen uns jegliche Angaben über ihre Krystallform im reinen Zustande. Palladium ist dimorph; das aus Brasilien stammende ist regulär, dasjenige aus dem Harze hexagonal. Aus der Thatsache, daß das Osmiumiridium bei wechselndem Gehalt an Osmium und Iridium stets hexagonal erscheint, hat ROSE<sup>1</sup> den Schluss gezogen, daß auch den beiden reinen Metallen die hexagonale Krystallform zukommt.

Das Platin schliesslich ist in reinem Zustande nur in regulärer Krystallform bekannt.

Wenn wir nun die mineralogischen Individuen der Platingruppe betrachten, die in chemischer Beziehung Legierungen darstellen, so finden wir, daß in denselben die nämlichen Metalle, je nach dem Mineral, entweder in regulärer, oder in hexagonaler Krystallform auftreten. Nach P. GROTH<sup>2</sup> erscheint das Platin in reinem Zustande, in Pt-haltigem Iridium und im regulären Palladium regulär; hexagonal tritt es nur auf in isomorphen Mischungen, nämlich im Osmiridium und untergeordnet im Palladium. Noch auffallender erweist sich die Dimorphie am Iridium, welches für sich und platinhaltig im

<sup>1</sup> *Berl. Akad. Ber.* (1849), 98; GMELIN-KRAUT, III (1885), 1290.

<sup>2</sup> *Tabell. Übers. d. Mineralien* (1882), 13.

regulären System krystallisiert, dagegen hexagonal im Osmiridium erscheint, selbst wenn dies vorwaltend aus Iridium besteht.

Quantitativ scheinen die Platinmetalle hinsichtlich der einen oder der anderen Krystallform in der Natur so verteilt zu sein, daß das Platin und Palladium vorwiegend regulär, Osmium, Iridium, Ruthenium und Rhodium vorwiegend hexagonal angetroffen werden. Das Osmiumiridium aber, welches neben den letztgenannten vier Metallen auch Platin und Palladium enthält, krystallisiert hexagonal und widersteht der Wirkung von Königswasser.

Andererseits enthält die salpetersalzsaure Lösung des Erzes vorwiegend die meist regulär in der Natur vorkommenden Metalle, Platin und Palladium, und nebenbei geringe Mengen von Iridium, Osmium, Rhodium und Ruthenium.

Ob nun das Verhalten der Platinerzmetalle zu Königswasser nicht in Zusammenhang zu bringen wäre mit ihrer Krystallform, und zwar in dem Sinne, daß man annimmt, daß nur der Teil des Erzes, welcher regulär krystallisiert, von Königswasser angegriffen wird, der hexagonal krystallisierende dagegen der Einwirkung desselben widersteht?

Wenn schon dieses Verhalten der Platinmetalle die Untersuchung der Platinerze in dem Sinne erschwert, als die Behandlung mit Königswasser keines der Metalle vollständig eliminiert, so stoßen wir auch im weiteren Verlauf der Analyse auf Schwierigkeiten, die von einer gewissen Einförmigkeit der Eigenschaften der Platinmetalle herrühren. Die Methoden der Abscheidung der einzelnen Metalle, wie sie von WÖHLER, CLAUS, DEVILLE und DEBRAY, BUNSEN, SCHNEIDER u. a. vorgeschlagen wurden, erfüllen zwar meist ihren Zweck, aber die auf ein bestimmtes Metall zielenden Fällungen, Reduktionen u. s. w. sind nicht Operationen, durch welche man direkt zum Ziel gelangt; man muß dieselben stets mehrere Male wiederholen, um zu richtigen Resultaten zu gelangen.

Die Trennung der Platinmetalle voneinander gehört ohne Zweifel zu den schwierigeren Kapiteln, und es werden Fortschritte auf diesem Gebiete vielleicht dadurch herbeigeführt werden können, daß die Eigenschaften vornehmlich der selteneren Platinmetalle einem eingehenderen Studium auch in analytischer Beziehung unterworfen werden, als dieses bisher geschehen ist.

Verfasser kam deshalb einer Aufforderung des Herrn Professor G. KRÜSS gerne nach, speziell die analytischen Bestimmungsmethoden des Palladiums zu studieren. Es haben sich hierbei einige Resultate

regulären System krystallisiert, dagegen hexagonal im Osmiridium erscheint, selbst wenn dies vorwaltend aus Iridium besteht.

Quantitativ scheinen die Platinmetalle hinsichtlich der einen oder der anderen Krystallform in der Natur so verteilt zu sein, daß das Platin und Palladium vorwiegend regulär, Osmium, Iridium, Ruthenium und Rhodium vorwiegend hexagonal angetroffen werden. Das Osmiumiridium aber, welches neben den letztgenannten vier Metallen auch Platin und Palladium enthält, krystallisiert hexagonal und widersteht der Wirkung von Königswasser.

Andererseits enthält die salpetersalzsaure Lösung des Erzes vorwiegend die meist regulär in der Natur vorkommenden Metalle, Platin und Palladium, und nebenbei geringe Mengen von Iridium, Osmium, Rhodium und Ruthenium.

Ob nun das Verhalten der Platinerzmetalle zu Königswasser nicht in Zusammenhang zu bringen wäre mit ihrer Krystallform, und zwar in dem Sinne, daß man annimmt, daß nur der Teil des Erzes, welcher regulär krystallisiert, von Königswasser angegriffen wird, der hexagonal krystallisierende dagegen der Einwirkung desselben widersteht?

Wenn schon dieses Verhalten der Platinmetalle die Untersuchung der Platinerze in dem Sinne erschwert, als die Behandlung mit Königswasser keines der Metalle vollständig eliminiert, so stoßen wir auch im weiteren Verlauf der Analyse auf Schwierigkeiten, die von einer gewissen Einförmigkeit der Eigenschaften der Platinmetalle herrühren. Die Methoden der Abscheidung der einzelnen Metalle, wie sie von WÖHLER, CLAUS, DEVILLE und DEBRAY, BUNSEN, SCHNEIDER u. a. vorgeschlagen wurden, erfüllen zwar meist ihren Zweck, aber die auf ein bestimmtes Metall zielenden Fällungen, Reduktionen u. s. w. sind nicht Operationen, durch welche man direkt zum Ziel gelangt; man muß dieselben stets mehrere Male wiederholen, um zu richtigen Resultaten zu gelangen.

Die Trennung der Platinmetalle voneinander gehört ohne Zweifel zu den schwierigeren Kapiteln, und es werden Fortschritte auf diesem Gebiete vielleicht dadurch herbeigeführt werden können, daß die Eigenschaften vornehmlich der selteneren Platinmetalle einem eingehenderen Studium auch in analytischer Beziehung unterworfen werden, als dieses bisher geschehen ist.

Verfasser kam deshalb einer Aufforderung des Herrn Professor G. KRÜSS gerne nach, speziell die analytischen Bestimmungsmethoden des Palladiums zu studieren. Es haben sich hierbei einige Resultate

ergeben, welche ich als wenige Beiträge zur Kenntniss der Palladiumverbindungen im folgenden zusammenfassen möchte.

### **Fällung des Palladiums als Palladiumcyanür durch Cyankalium und Salzsäure.**

WOLLASTON erkannte schon bald nach der Entdeckung des Palladiums die Unlöslichkeit des Cyanürs und die Bedeutung dieser Fällung für die Trennung und Bestimmung des Palladiums.<sup>1</sup>

Auch die Fällbarkeit der Palladiumlösungen durch Cyankalium kannte WOLLASTON, teilt aber nichts über eine Anwendbarkeit des Cyankaliums zur Abscheidung von Palladium mit; offenbar erkannte er die leichte Löslichkeit des Niederschlags im Überschusse des Fällungsmittels.

Hingegen finden wir bei FOURCROY und VAUQUELIN<sup>2</sup> die Angabe, daß Cyankalium das Palladium „olivengrün“ und „schmutziggrün“ fällt, und es scheint, daß sie diese Fällung als quantitativ ansahen, denn sie benützten dieselbe zur Abscheidung des Palladiums.

Es wurde späterhin von allen Chemikern, die mit der Scheidung der Platinmetalle sich befaßten, ausschließlich das Cyanquecksilber zur Trennung des Palladiums benützt, so von CLAUS<sup>3</sup>, RÖSSLER<sup>4</sup>, DEVILLE und DEBRAY<sup>5</sup> u. a.

Allerdings fand CLAUS<sup>6</sup> die Angabe WOLLASTONS, daß die Cyanürfällung ein Mittel gäbe, das Kupfer, welches gewöhnlich bei der Verarbeitung von Platinerz sich mit dem Palladium in Lösung befindet, von letzterem zu trennen, für unrichtig. CLAUS vermutet, daß der himmelblaue Niederschlag, welcher in einer viel Kupfer enthaltenden Palladiumlösung durch Cyanquecksilber entsteht, eine Verbindung von Kupfercyanür und Palladiumcyanür sei.

Es sind daher verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden, das Kupfer vom Palladium zu trennen, und die beste scheint diejenige von SCHNEIDER<sup>7</sup> zu sein, nach welcher man die

<sup>1</sup> *Phil. Trans.* (1805), 316; GILBERT, *Ann. d. Phys.* (1806), 232.

<sup>2</sup> *Ann. du Mus. d'Hist. nat.*, 7, 401; *Ann. d. Phys.* von GILBERT (1806), 216, 219.

<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.*, 42, 351.

<sup>4</sup> *Zeitschr. f. Chem.*, 9, 75.

<sup>5</sup> *Ann. Chim. Phys.* 56, 385.

<sup>6</sup> *Beitr. z. Ch. d. Plat.-Met.*, 1854.

<sup>7</sup> *Ann. Chem. Pharm.*, V. Suppl.-Bd. (1867), 264.

ergeben, welche ich als wenige Beiträge zur Kenntniss der Palladiumverbindungen im folgenden zusammenfassen möchte.

### **Fällung des Palladiums als Palladiumcyanür durch Cyankalium und Salzsäure.**

WOLLASTON erkannte schon bald nach der Entdeckung des Palladiums die Unlöslichkeit des Cyanürs und die Bedeutung dieser Fällung für die Trennung und Bestimmung des Palladiums.<sup>1</sup>

Auch die Fällbarkeit der Palladiumlösungen durch Cyankalium kannte WOLLASTON, teilt aber nichts über eine Anwendbarkeit des Cyankaliums zur Abscheidung von Palladium mit; offenbar erkannte er die leichte Löslichkeit des Niederschlags im Überschusse des Fällungsmittels.

Hingegen finden wir bei FOURCROY und VAUQUELIN<sup>2</sup> die Angabe, daß Cyankalium das Palladium „olivengrün“ und „schmutziggrün“ fällt, und es scheint, daß sie diese Fällung als quantitativ ansahen, denn sie benützten dieselbe zur Abscheidung des Palladiums.

Es wurde späterhin von allen Chemikern, die mit der Scheidung der Platinmetalle sich befaßten, ausschließlich das Cyanquecksilber zur Trennung des Palladiums benützt, so von CLAUS<sup>3</sup>, RÖSSLER<sup>4</sup>, DEVILLE und DEBRAY<sup>5</sup> u. a.

Allerdings fand CLAUS<sup>6</sup> die Angabe WOLLASTONS, daß die Cyanürfällung ein Mittel gäbe, das Kupfer, welches gewöhnlich bei der Verarbeitung von Platinerz sich mit dem Palladium in Lösung befindet, von letzterem zu trennen, für unrichtig. CLAUS vermutet, daß der himmelblaue Niederschlag, welcher in einer viel Kupfer enthaltenden Palladiumlösung durch Cyanquecksilber entsteht, eine Verbindung von Kupfercyanür und Palladiumcyanür sei.

Es sind daher verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden, das Kupfer vom Palladium zu trennen, und die beste scheint diejenige von SCHNEIDER<sup>7</sup> zu sein, nach welcher man die

<sup>1</sup> *Phil. Trans.* (1805), 316; GILBERT, *Ann. d. Phys.* (1806), 232.

<sup>2</sup> *Ann. du Mus. d'Hist. nat.*, 7, 401; *Ann. d. Phys.* von GILBERT (1806), 216, 219.

<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.*, 42, 351.

<sup>4</sup> *Zeitschr. f. Chem.*, 9, 75.

<sup>5</sup> *Ann. Chim. Phys.* 56, 385.

<sup>6</sup> *Beitr. z. Ch. d. Plat.-Met.*, 1854.

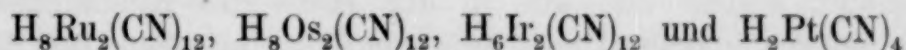
<sup>7</sup> *Ann. Chem. Pharm.*, V. Suppl.-Bd. (1867), 264.

salpetersaure Lösung beider Metalle mit Quecksilber schüttelt, wobei nur Palladium gefällt wird.

Zu einem näheren Eingehen auf die Eigenschaften des Palladiumcyanürs wurde Verfasser zunächst durch einige Versuche veranlaßt, welche angestellt wurden, um eventuell eine Palladiumcyanwasserstoffsäure darzustellen. Es ergab sich hierbei, daß eine solche nicht zu existieren scheint.

1 g reines Palladium, dargestellt durch Fällung von Kaliumpalladiumchlorür mittels Ferrosulfat, wurde mit 4 g Ferrocyankalium innigst gemischt, und die Mischung im Porzellantiegel anfangs allmählich, schließlicb bis zur hellen Rotglut erhitzt; die erstarrte Schmelze wurde hierauf mit Wasser ausgezogen. Im wässerigen Auszug konnte überhaupt Palladium nicht nachgewiesen werden, wonach sich in obiger Weise also kein Doppelcyanür gebildet hatte. Es war dieses auffällig, da Platin, in gleicher Weise behandelt, bekanntlich das zuerst von GMELIN<sup>1</sup> erhaltene Doppelcyanür, Rhodium — das von MARTIUS<sup>2</sup> gewonnene Kaliumrhodiumsesquicyanid liefern.

Nun wurde Kaliumpalladiumcyanür auf nassem Wege dargestellt und dieses nach einer für die Platinmetalle sonst allgemein anwendbaren Methode der Darstellung von Metalcyanwasserstoffverbindungen behandelt. Dieselbe besteht im Versetzen der Doppelcyanüre mit starker Säure und Ausziehen mit Äther, worin die Verbindungen löslich sind. Auf diese, der Darstellung von Ferrocyanwasserstoff analoge Art sind die Verbindungen:



bereits vor längerer Zeit erhalten worden.

Palladiumchlorürlösung wurde mit einer Lösung von Cyankalium so lange versetzt, bis eben Entfärbung und vollkommen klare Lösung eintrat; die Flüssigkeit wurde hierauf über Schwefelsäure eingedunstet. Es bildeten sich hierbei lange Nadeln des Kaliumpalladiumcyanürs neben kleinen Krystallen von Kaliumkarbonat und Kaliumchlorid. Die Cyanürkrystalle wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt, mit Äther überschichtet und im Scheidetrichter längere Zeit geschüttelt. Die Ätherschicht, auf einem Uhrglase verdunstet, hinterließ gar keinen Rückstand.

<sup>1</sup> FEHLINGS *Handwört d. Chem.* 1. Aufl., 6, 579.

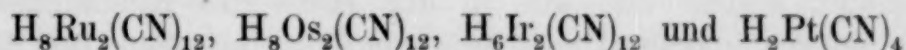
<sup>2</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 107, 357.

salpetersaure Lösung beider Metalle mit Quecksilber schüttelt, wobei nur Palladium gefällt wird.

Zu einem näheren Eingehen auf die Eigenschaften des Palladiumcyanürs wurde Verfasser zunächst durch einige Versuche veranlaßt, welche angestellt wurden, um eventuell eine Palladiumcyanwasserstoffsäure darzustellen. Es ergab sich hierbei, daß eine solche nicht zu existieren scheint.

1 g reines Palladium, dargestellt durch Fällung von Kaliumpalladiumchlorür mittels Ferrosulfat, wurde mit 4 g Ferrocyankalium innigst gemischt, und die Mischung im Porzellantiegel anfangs allmählich, schließlicb bis zur hellen Rotglut erhitzt; die erstarrte Schmelze wurde hierauf mit Wasser ausgezogen. Im wässerigen Auszug konnte überhaupt Palladium nicht nachgewiesen werden, wonach sich in obiger Weise also kein Doppelcyanür gebildet hatte. Es war dieses auffällig, da Platin, in gleicher Weise behandelt, bekanntlich das zuerst von GMELIN<sup>1</sup> erhaltene Doppelcyanür, Rhodium — das von MARTIUS<sup>2</sup> gewonnene Kaliumrhodiumsesquicyanid liefern.

Nun wurde Kaliumpalladiumcyanür auf nassem Wege dargestellt und dieses nach einer für die Platinmetalle sonst allgemein anwendbaren Methode der Darstellung von Metalcyanwasserstoffverbindungen behandelt. Dieselbe besteht im Versetzen der Doppelcyanüre mit starker Säure und Ausziehen mit Äther, worin die Verbindungen löslich sind. Auf diese, der Darstellung von Ferrocyanwasserstoff analoge Art sind die Verbindungen:



bereits vor längerer Zeit erhalten worden.

Palladiumchlorürlösung wurde mit einer Lösung von Cyankalium so lange versetzt, bis eben Entfärbung und vollkommen klare Lösung eintrat; die Flüssigkeit wurde hierauf über Schwefelsäure eingedunstet. Es bildeten sich hierbei lange Nadeln des Kaliumpalladiumcyanürs neben kleinen Krystallen von Kaliumkarbonat und Kaliumchlorid. Die Cyanürkrystalle wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt, mit Äther überschichtet und im Scheidetrichter längere Zeit geschüttelt. Die Ätherschicht, auf einem Uhrglase verdunstet, hinterließ gar keinen Rückstand.

<sup>1</sup> FEHLINGS *Handwört d. Chem.* 1. Aufl., 6, 579.

<sup>2</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 107, 357.

Es wurde nun die mit Cyankalium und Salzsäure versetzte Palladiumlösung zur Trockene abgedampft. Während des Abdampfens begannen sich Flocken von rein weißer Farbe in der Flüssigkeit abzuscheiden, und die abgedampfte Masse bestand aus einer weißen, leicht zerreiblichen Substanz. Dieselbe wurde mit heißem Wasser angerührt, auf ein Filter gebracht und mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen. Die Filtrate enthielten kein Palladium. Hierauf wurde der Niederschlag über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet und in demselben das Palladium bestimmt.

0.2020 g hinterließen beim Glühen 0.1362 g oder 67.42 % metallisches Palladium. Palladiumcyanür,  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ , enthält 67.13 % Metall.

Es wurde dann eine konzentrierte Lösung von Kaliumpalladiumcyanür mit Salzsäure versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Sie blieb vollkommen klar; als man sie aber mit Wasser verdünnte und zum Kochen erhitzte, begann sie sich zu trüben und setzte nach wenigen Minuten einen flockigen, weißen Niederschlag ab, wobei Blausäure entwich. Die überstehende Flüssigkeit war anfangs opaleszierend, klärte sich aber nach weiterem Kochen vollständig. Auch dieser Niederschlag erwies sich als Palladiumcyanür, und das Filtrat war frei von Palladium.

0.2702 g des über Schwefelsäure zum konstanten Gewicht getrockneten Präparates hinterließen beim Glühen 0.1812 g, oder 67.06 % metallisches Palladium.

Salzsäure zerlegt also nur in der Hitze das Kaliumpalladiumcyanür; bei genügendem Überschuss von Säure und längerem Kochen wird natürlich auch das abgeschiedene Kaliumcyanid zerlegt unter Bildung von Chlorkalium und Cyanwasserstoff, welcher entweicht, und es ist dann die Möglichkeit gegeben, daß das Palladiumcyanür sich in unlöslicher Form ausscheidet. Dieser Vorgang wurde quantitativ verfolgt, um zu erfahren, ob nicht die Fällung des Palladiums als Cyanür vollständig auch ohne Anwendung von Cyanquecksilber, nur durch Cyankalium und Säure, erfolgen könne. Es wurde deshalb nach den Bedingungen gesucht, unter welchen die Ausscheidung des Palladiumcyanürs auf diesem Wege am vollkommensten gelingt. Beim Zusetzen von Cyankalium zur Palladiumlösung muß vor allem jeder Überschuss vermieden werden, weil sonst viel Zeit auf die Zersetzung desselben angewandt werden muß. Am besten fügt man nur so viel verdünnte Cyankaliumlösung hinzu, als nötig ist, um die braunrote, resp. gelbliche Färbung der

Es wurde nun die mit Cyankalium und Salzsäure versetzte Palladiumlösung zur Trockene abgedampft. Während des Abdampfens begannen sich Flocken von rein weißer Farbe in der Flüssigkeit abzuscheiden, und die abgedampfte Masse bestand aus einer weißen, leicht zerreiblichen Substanz. Dieselbe wurde mit heißem Wasser angerührt, auf ein Filter gebracht und mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen. Die Filtrate enthielten kein Palladium. Hierauf wurde der Niederschlag über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet und in demselben das Palladium bestimmt.

0.2020 g hinterließen beim Glühen 0.1362 g oder 67.42 % metallisches Palladium. Palladiumcyanür,  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ , enthält 67.13 % Metall.

Es wurde dann eine konzentrierte Lösung von Kaliumpalladiumcyanür mit Salzsäure versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Sie blieb vollkommen klar; als man sie aber mit Wasser verdünnte und zum Kochen erhitzte, begann sie sich zu trüben und setzte nach wenigen Minuten einen flockigen, weißen Niederschlag ab, wobei Blausäure entwich. Die überstehende Flüssigkeit war anfangs opaleszierend, klärte sich aber nach weiterem Kochen vollständig. Auch dieser Niederschlag erwies sich als Palladiumcyanür, und das Filtrat war frei von Palladium.

0.2702 g des über Schwefelsäure zum konstanten Gewicht getrockneten Präparates hinterließen beim Glühen 0.1812 g, oder 67.06 % metallisches Palladium.

Salzsäure zerlegt also nur in der Hitze das Kaliumpalladiumcyanür; bei genügendem Überschuß von Säure und längerem Kochen wird natürlich auch das abgeschiedene Kaliumcyanid zerlegt unter Bildung von Chlorkalium und Cyanwasserstoff, welcher entweicht, und es ist dann die Möglichkeit gegeben, daß das Palladiumcyanür sich in unlöslicher Form ausscheidet. Dieser Vorgang wurde quantitativ verfolgt, um zu erfahren, ob nicht die Fällung des Palladiums als Cyanür vollständig auch ohne Anwendung von Cyanquecksilber, nur durch Cyankalium und Säure, erfolgen könne. Es wurde deshalb nach den Bedingungen gesucht, unter welchen die Ausscheidung des Palladiumcyanürs auf diesem Wege am vollkommensten gelingt. Beim Zusetzen von Cyankalium zur Palladiumlösung muß vor allem jeder Überschuß vermieden werden, weil sonst viel Zeit auf die Zersetzung desselben angewandt werden muß. Am besten fügt man nur so viel verdünnte Cyankaliumlösung hinzu, als nötig ist, um die braunrote, resp. gelbliche Färbung der

Lösung vollkommen zum Verschwinden zu bringen, wobei es gleichgültig ist, ob der entstandene Niederschlag gelöst wird, oder in der Flüssigkeit suspendiert bleibt.

Es ist ratsam, ein solches Cyankalium zu verwenden, welches möglichst frei ist von Kaliumkarbonat, um auch hier sicher zu sein, daß die Entfärbung nicht etwa durch letzteres verursacht worden ist. Ferner ist die Kochdauer der mit Cyankalium entfärbten und hierauf mit Salzsäure versetzten Palladiumlösung von Wichtigkeit. Kocht man nämlich nicht genügend, so ist die Zersetzung des Cyankaliums keine vollständige, und Palladium bleibt in Lösung.

Ist nach 5 bis 10 Minuten langem Kochen kein Geruch nach Blausäure mehr wahrnehmbar und die Reaktion der Flüssigkeit noch sauer, so ist alles Palladium ausgefällt.

Die Abscheidung erfolgt nicht immer in gleicher Weise: Nach zu kurzem Kochen bei genügendem Säuregehalt kann alles Palladium ausgefällt sein, aber ein geringer Teil des Niederschlages ist in äußerst feinem Zustande in der Flüssigkeit suspendiert und erschwert das sofortige Filtrieren; in solchen Fällen muß deshalb noch einige Zeit gekocht werden. Von der Vollständigkeit des Ausfällens kann man sich in der Weise überzeugen, daß man eine Probe des klaren Filtrates, welches eine entschieden saure Reaktion haben muß, einige Minuten im Kochen erhält. Bleibt die Flüssigkeit klar, so enthält sie kein Palladium. Unter Beobachtung dieser Gesichtspunkte wurden einige Bestimmungen des Palladiums in folgender Weise ausgeführt.

Von Palladiumchlorürlösungen, deren Gehalt an Pd durch Fällung mit Quecksilbercyanid genau nach dem von FRESSENIUS<sup>1</sup> angegebenen Verfahren bestimmt war, wurden 25 ccm oder 50 ccm mit einer Pipette abgemessen und in ein ca. 300 ccm fassendes Becherglas einfließen lassen. Nach Verdünnen mit etwa 100 ccm Wasser wurde von einer 10%igen Lösung reinen Cyankaliums tropfenweise unter Umrühren so lange zugesetzt, bis die letzte Spur der gelblichen Färbung verschwunden war, wobei aber noch zarte weiße Flocken in der Flüssigkeit ungelöst verblieben. Hierauf wurde vorsichtig, unter Bedecken des Becherglases mit einem Uhrglase, ca. 1 ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Sobald die schwache Kohlensäure-Entwicklung vorbei war, wurde das bedeckte Becherglas auf einer Asbestplatte erwärmt, nach Abspülen des Uhrglases und nach Hinzü-

<sup>1</sup> *Quant. Anal.*, 6. Aufl. 1, 348.

Lösung vollkommen zum Verschwinden zu bringen, wobei es gleichgültig ist, ob der entstandene Niederschlag gelöst wird, oder in der Flüssigkeit suspendiert bleibt.

Es ist ratsam, ein solches Cyankalium zu verwenden, welches möglichst frei ist von Kaliumkarbonat, um auch hier sicher zu sein, daß die Entfärbung nicht etwa durch letzteres verursacht worden ist. Ferner ist die Kochdauer der mit Cyankalium entfärbten und hierauf mit Salzsäure versetzten Palladiumlösung von Wichtigkeit. Kocht man nämlich nicht genügend, so ist die Zersetzung des Cyankaliums keine vollständige, und Palladium bleibt in Lösung.

Ist nach 5 bis 10 Minuten langem Kochen kein Geruch nach Blausäure mehr wahrnehmbar und die Reaktion der Flüssigkeit noch sauer, so ist alles Palladium ausgefällt.

Die Abscheidung erfolgt nicht immer in gleicher Weise: Nach zu kurzem Kochen bei genügendem Säuregehalt kann alles Palladium ausgefällt sein, aber ein geringer Teil des Niederschlages ist in äußerst feinem Zustande in der Flüssigkeit suspendiert und erschwert das sofortige Filtrieren; in solchen Fällen muß deshalb noch einige Zeit gekocht werden. Von der Vollständigkeit des Ausfällens kann man sich in der Weise überzeugen, daß man eine Probe des klaren Filtrates, welches eine entschieden saure Reaktion haben muß, einige Minuten im Kochen erhält. Bleibt die Flüssigkeit klar, so enthält sie kein Palladium. Unter Beobachtung dieser Gesichtspunkte wurden einige Bestimmungen des Palladiums in folgender Weise ausgeführt.

Von Palladiumchlorürlösungen, deren Gehalt an Pd durch Fällung mit Quecksilbercyanid genau nach dem von FRESSENIUS<sup>1</sup> angegebenen Verfahren bestimmt war, wurden 25 ccm oder 50 ccm mit einer Pipette abgemessen und in ein ca. 300 ccm fassendes Becherglas einfließen lassen. Nach Verdünnen mit etwa 100 ccm Wasser wurde von einer 10%igen Lösung reinen Cyankaliums tropfenweise unter Umrühren so lange zugesetzt, bis die letzte Spur der gelblichen Färbung verschwunden war, wobei aber noch zarte weiße Flocken in der Flüssigkeit ungelöst verblieben. Hierauf wurde vorsichtig, unter Bedecken des Becherglases mit einem Uhrglase, ca. 1 ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Sobald die schwache Kohlensäure-Entwicklung vorbei war, wurde das bedeckte Becherglas auf einer Asbestplatte erwärmt, nach Abspülen des Uhrglases und nach Hinzu-

<sup>1</sup> *Quant. Anal.*, 6. Aufl. 1, 348.

fügen von noch etwa 50 ccm Wasser die Flüssigkeit auf freier Flamme zum Sieden erhitzt und 7 bis 10 Minuten gekocht. Nach dieser Zeit ist gewöhnlich kein Geruch nach Blausäure mehr wahrnehmbar, und der rein weiße, grobflockige Niederschlag setzt sich nach Entfernen der Flamme rasch zu Boden; die überstehende Flüssigkeit ist klar, oder kaum opaleszierend. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde wurde filtriert, wobei das Filtrat absolut klar war und durch Kochen sich nicht trübte, der Niederschlag auf das Filter gebracht und vollständig ausgewaschen.<sup>1</sup>

Bei dem nun folgenden Trocknen färbte sich das Palladiumcyanür anfangs schön rosa, dann grau. Der trockene Niederschlag wurde samt dem Filter in einen kleinen Porzellantiegel gebracht, verbrannt und das Palladium über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht.

1. Lösung: 0.9370 g eines technischen Alkalipalladiumchlorüres wurden in 250 ccm aufgelöst.

Mit KCN und HCl gefällt: Gewogene Gramme Pd:      Proz. Pd in dem vorl. Palladiumpräparat:

25 ccm                      0.0312                      33.33

50 ccm                      0.0621                      33.15

Mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  gefällt:

25 ccm                      0.0315                      33.52.

2. Lösung: 3.5030 g eines anderen Palladiumpräparates wurden ebenfalls in 250 ccm aufgelöst.

Mit KCN und HCl gefällt: Gewogene Gramme Pd:      Proz. Pd i. den Präparaten:

10 ccm                      0.0532                      37.97

Mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  gefällt:

25 ccm                      0.1328                      37.91

Dieses Verfahren scheint somit ziemlich genaue Resultate für die Bestimmung des Palladiums zu liefern und kann, da es billigere Reagentien erfordert, als das Cyanquecksilberverfahren, vielleicht auch beim Arbeiten im großen von einigem Nutzen sein.

RÖSSLER<sup>2</sup> hat gezeigt, daß man Palladium von Platin durch Cyanquecksilber trennen kann, wenn man dafür Sorge trägt, daß das Platin vollständig als Chlorid in Lösung ist, wobei nur Palladiumcyanür gefällt wird. Auch hat RÖSSLER die Unlöslichkeit des Palladiumcyanüres in Säuren dargethan.

<sup>1</sup> Es ist beachtenswert, daß das auf diese Weise erhaltene Palladiumcyanür keine gelbliche Färbung besitzt, wie dies bei Anwendung von Quecksilbercyanid stets der Fall ist.

<sup>2</sup> Zeitschr. Chem., 9, 175.

fügen von noch etwa 50 ccm Wasser die Flüssigkeit auf freier Flamme zum Sieden erhitzt und 7 bis 10 Minuten gekocht. Nach dieser Zeit ist gewöhnlich kein Geruch nach Blausäure mehr wahrnehmbar, und der rein weiße, grobflockige Niederschlag setzt sich nach Entfernen der Flamme rasch zu Boden; die überstehende Flüssigkeit ist klar, oder kaum opaleszierend. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde wurde filtriert, wobei das Filtrat absolut klar war und durch Kochen sich nicht trübte, der Niederschlag auf das Filter gebracht und vollständig ausgewaschen.<sup>1</sup>

Bei dem nun folgenden Trocknen färbte sich das Palladiumcyanür anfangs schön rosa, dann grau. Der trockene Niederschlag wurde samt dem Filter in einen kleinen Porzellantiegel gebracht, verbrannt und das Palladium über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht.

1. Lösung: 0.9370 g eines technischen Alkalipalladiumchlorüres wurden in 250 ccm aufgelöst.

Mit KCN und HCl gefällt: Gewogene Gramme Pd:      Proz. Pd in dem vorl. Palladiumpräparat:

25 ccm                      0.0312                      33.33

50 ccm                      0.0621                      33.15

Mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  gefällt:

25 ccm                      0.0315                      33.52.

2. Lösung: 3.5030 g eines anderen Palladiumpräparates wurden ebenfalls in 250 ccm aufgelöst.

Mit KCN und HCl gefällt: Gewogene Gramme Pd:      Proz. Pd i. den Präparaten:

10 ccm                      0.0532                      37.97

Mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  gefällt:

25 ccm                      0.1328                      37.91

Dieses Verfahren scheint somit ziemlich genaue Resultate für die Bestimmung des Palladiums zu liefern und kann, da es billigere Reagentien erfordert, als das Cyanquecksilberverfahren, vielleicht auch beim Arbeiten im großen von einigem Nutzen sein.

RÖSSLER<sup>2</sup> hat gezeigt, daß man Palladium von Platin durch Cyanquecksilber trennen kann, wenn man dafür Sorge trägt, daß das Platin vollständig als Chlorid in Lösung ist, wobei nur Palladiumcyanür gefällt wird. Auch hat RÖSSLER die Unlöslichkeit des Palladiumcyanüres in Säuren dargethan.

<sup>1</sup> Es ist beachtenswert, daß das auf diese Weise erhaltene Palladiumcyanür keine gelbliche Färbung besitzt, wie dies bei Anwendung von Quecksilbercyanid stets der Fall ist.

<sup>2</sup> Zeitschr. Chem., 9, 175.

Es wurde nun gefunden, daß, wenn man Platinchloridlösung mit Cyankalium und Salzsäure genau nach der oben für die Fällung des Palladiums beschriebenen Art behandelt, die Lösung absolut klar bleibt. Da man beim Abscheiden des Palladiums nach diesem Verfahren mit stark verdünnten und heißen wässerigen Lösungen arbeitet, so liegt keine Gefahr vor, daß sich Kaliumplatinchlorid ausscheidet, auch wenn man Palladium aus platinhaltigen Lösungen durch Cyankalium und Salzsäure ausfällen wollte. In der That zeigte ein qualitativer Versuch, daß aus einer Palladiumchlorür und Platinchlorid enthaltenden Lösung durch Cyankalium und Salzsäure das Palladiumcyanür rein weiß gefällt wurde, und daß dasselbe nach dem Auswaschen keine gelbliche Färbung besaß, welche auf etwa mitgerissenes Platinsalz hinweisen würde.

Es könnte also das oben beschriebene Verfahren zur Trennung des Palladiums von Platin angewandt werden. Ob man auf diese Weise das Palladium von sämtlichen Platinmetallen wird scheiden können, müssen weitere Versuche lehren; doch ist dieses auf Grund allgemeiner Eigenschaften der Platinmetalle nicht unwahrscheinlich. Es zeigt nämlich das Palladium, was die Bildung der Cyanverbindungen betrifft, in der Reihe dieser Metalle ein ganz eigenartiges Verhalten. Während die Doppelcyanüre aller übrigen Platinmetalle bei hoher Temperatur sich bilden und das in ihnen enthaltene Metall dieser Gruppe auf gewöhnlichem Wege, analog dem Verhalten der Eisen-cyanverbindungen, nicht erkennen lassen, während in diesen Doppelcyanüren ferner das Alkalimetall sich leicht unter Bildung von Metalleyanwasserstoffsäuren durch Wasserstoff ersetzen läßt, sind für die entsprechenden Verbindungen des Palladiums diese Eigenschaften nicht bekannt. Das Kaliumpalladiumcyanür zersetzt sich nach den angeführten Versuchen beim Schmelzen, Säuren spalten leicht Palladiumcyanür ab, Schwefelwasserstoff fällt sofort Palladiumsulfür, kurz das Metall ist für den direkten analytischen Nachweis in diesen Verbindungen nicht latent geworden.

Dem Palladium am nächsten steht in dieser Hinsicht das Platin. Kaliumplatincyanür kann ebenfalls auf nassem Wege aus Cyankalium und Platinchlorür, andererseits jedoch auch durch Schmelzen des Metalls mit Ferrocyankalium erhalten werden. Mit den Lösungen der Chloride der übrigen Platinmetalle scheint Cyankalium keine Verbindungen zu bilden, wenigstens steht dieses für Iridium und Rhodium fest; für Osmium und Ruthenium fehlen spezielle Angaben, doch ist für die Darstellung der Doppelcyanüre dieser Metalle bis

Es wurde nun gefunden, daß, wenn man Platinchloridlösung mit Cyankalium und Salzsäure genau nach der oben für die Fällung des Palladiums beschriebenen Art behandelt, die Lösung absolut klar bleibt. Da man beim Abscheiden des Palladiums nach diesem Verfahren mit stark verdünnten und heißen wässerigen Lösungen arbeitet, so liegt keine Gefahr vor, daß sich Kaliumplatinchlorid ausscheidet, auch wenn man Palladium aus platinhaltigen Lösungen durch Cyankalium und Salzsäure ausfällen wollte. In der That zeigte ein qualitativer Versuch, daß aus einer Palladiumchlorür und Platinchlorid enthaltenden Lösung durch Cyankalium und Salzsäure das Palladiumcyanür rein weiß gefällt wurde, und daß dasselbe nach dem Auswaschen keine gelbliche Färbung besaß, welche auf etwa mitgerissenes Platinsalz hinweisen würde.

Es könnte also das oben beschriebene Verfahren zur Trennung des Palladiums von Platin angewandt werden. Ob man auf diese Weise das Palladium von sämtlichen Platinmetallen wird scheiden können, müssen weitere Versuche lehren; doch ist dieses auf Grund allgemeiner Eigenschaften der Platinmetalle nicht unwahrscheinlich. Es zeigt nämlich das Palladium, was die Bildung der Cyanverbindungen betrifft, in der Reihe dieser Metalle ein ganz eigenartiges Verhalten. Während die Doppelcyanüre aller übrigen Platinmetalle bei hoher Temperatur sich bilden und das in ihnen enthaltene Metall dieser Gruppe auf gewöhnlichem Wege, analog dem Verhalten der Eisen-cyanverbindungen, nicht erkennen lassen, während in diesen Doppelcyanüren ferner das Alkalimetall sich leicht unter Bildung von Metalleyanwasserstoffsäuren durch Wasserstoff ersetzen läßt, sind für die entsprechenden Verbindungen des Palladiums diese Eigenschaften nicht bekannt. Das Kaliumpalladiumcyanür zersetzt sich nach den angeführten Versuchen beim Schmelzen, Säuren spalten leicht Palladiumcyanür ab, Schwefelwasserstoff fällt sofort Palladiumsulfür, kurz das Metall ist für den direkten analytischen Nachweis in diesen Verbindungen nicht latent geworden.

Dem Palladium am nächsten steht in dieser Hinsicht das Platin. Kaliumplatincyanür kann ebenfalls auf nassem Wege aus Cyankalium und Platinchlorür, andererseits jedoch auch durch Schmelzen des Metalls mit Ferrocyankalium erhalten werden. Mit den Lösungen der Chloride der übrigen Platinmetalle scheint Cyankalium keine Verbindungen zu bilden, wenigstens steht dieses für Iridium und Rhodium fest; für Osmium und Ruthenium fehlen spezielle Angaben, doch ist für die Darstellung der Doppelcyanüre dieser Metalle bis

jetzt nur die Bildungsweise durch Schmelzen der betreffenden Ammoniumchlorürdoppelsalze mit Cyankalium bekannt. — Somit nimmt das Palladium in Bezug auf das Verhalten seiner Cyanverbindungen in der That eine Ausnahmestellung unter den eigentlichen Platinmetallen ein.

Es schließt sich in dieser Hinsicht am nächsten an das Gold an, zumal was die Bildung von freiem Cyanür aus Palladosalzlösungen durch Cyankalium und Salzsäure betrifft. Nach HIMLY<sup>1</sup> verändert sich eine Lösung von Kaliumgoldcyanür auf Zusatz von Salzsäure in der Kälte gar nicht. Erwärmt man aber, so entweicht Blausäure, und es scheidet sich der größte Teil des Goldcyanürs aus. Verdampft man zur Trockene, so stellt der Rückstand ein Gemisch dar von Goldcyanür und Chlorkalium, aus dem das letztere durch Auswaschen mit Wasser leicht entfernt wird. Auch durch Vermischen einer Goldchloridlösung mit Cyankalium und Ansäuern mit Salzsäure erhält man eine Ausscheidung von Goldcyanür.

---

**Bestimmung von Chlor neben Palladium und quantitative Bestimmung des Palladiums durch Reduktion mit Alkohol in alkalischer Lösung.**

Wenn man die Beleganalysen mustert, welche den Beschreibungen der chlorhaltigen Palladiumverbindungen beigegeben sind, so findet man, daß das Chlor entweder gar nicht bestimmt wurde, oder daß in den Fällen, in welchen dieses geschehen, meist Werte erhalten wurden, die von den theoretischen Zahlen um ein Minus von 0.3 bis 0.8 % sich unterscheiden. Es muß dieses auffallen, da eine Chlorbestimmung in einer Substanz im allgemeinen leicht und sicher ausführbar ist. So wurde beispielsweise die Bestimmung des Chlors nicht ausgeführt in Palladiumchlorür, Ammoniumpalladiumchlorür, Ammoniumpalladiumchlorid, Kaliumpalladiumchlorid, Magnesiumpalladiumchlorid, Zinkpalladiumchlorid, in den Palladodiammoniumchloriden.

Die Methode, nach welcher das Chlor in anderen Fällen bestimmt wurde, ist angegeben von KANE<sup>2</sup> gelegentlich der Analyse seines Palladiumoxychlorürs und bestand in der gewöhnlichen Fällung der

---

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **42**, 157 u. 337.

<sup>2</sup> *Philos. Trans.* 1842, 282.

jetzt nur die Bildungsweise durch Schmelzen der betreffenden Ammoniumchlorürdoppelsalze mit Cyankalium bekannt. — Somit nimmt das Palladium in Bezug auf das Verhalten seiner Cyanverbindungen in der That eine Ausnahmestellung unter den eigentlichen Platinmetallen ein.

Es schließt sich in dieser Hinsicht am nächsten an das Gold an, zumal was die Bildung von freiem Cyanür aus Palladosalzlösungen durch Cyankalium und Salzsäure betrifft. Nach HIMLY<sup>1</sup> verändert sich eine Lösung von Kaliumgoldcyanür auf Zusatz von Salzsäure in der Kälte gar nicht. Erwärmt man aber, so entweicht Blausäure, und es scheidet sich der größte Teil des Goldcyanürs aus. Verdampft man zur Trockene, so stellt der Rückstand ein Gemisch dar von Goldcyanür und Chlorkalium, aus dem das letztere durch Auswaschen mit Wasser leicht entfernt wird. Auch durch Vermischen einer Goldchloridlösung mit Cyankalium und Ansäuern mit Salzsäure erhält man eine Ausscheidung von Goldcyanür.

---

**Bestimmung von Chlor neben Palladium und quantitative Bestimmung des Palladiums durch Reduktion mit Alkohol in alkalischer Lösung.**

Wenn man die Beleganalysen mustert, welche den Beschreibungen der chlorhaltigen Palladiumverbindungen beigegeben sind, so findet man, daß das Chlor entweder gar nicht bestimmt wurde, oder daß in den Fällen, in welchen dieses geschehen, meist Werte erhalten wurden, die von den theoretischen Zahlen um ein Minus von 0.3 bis 0.8 % sich unterscheiden. Es muß dieses auffallen, da eine Chlorbestimmung in einer Substanz im allgemeinen leicht und sicher ausführbar ist. So wurde beispielsweise die Bestimmung des Chlors nicht ausgeführt in Palladiumchlorür, Ammoniumpalladiumchlorür, Ammoniumpalladiumchlorid, Kaliumpalladiumchlorid, Magnesiumpalladiumchlorid, Zinkpalladiumchlorid, in den Palladodiammoniumchloriden.

Die Methode, nach welcher das Chlor in anderen Fällen bestimmt wurde, ist angegeben von KANE<sup>2</sup> gelegentlich der Analyse seines Palladiumoxychlorürs und bestand in der gewöhnlichen Fällung der

---

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **42**, 157 u. 337.

<sup>2</sup> *Philos. Trans.* 1842, 282.

salpetersauren Lösung der Substanz mit Silbernitrat und Wägen des Chlorsilbers.

KANE fand im Oxychlorür z. B. 10.69 % Cl, anstatt der von der Theorie verlangten 11.52 %.

Für Palladosammoniumchlorid fand FEHLING<sup>1</sup> 32.83 %, anstatt 33.60 %. Zahlen für das Chlor, die von den theoretischen um 0.3 % bis 0.8 % differieren, erhielt WELKOW<sup>2</sup> bei seinen Analysen der Palladiumdoppelsalze des Aluminiums und Berylliums.

Es muß also schon nach diesen Thatsachen der üblichen Methode der Chlorbestimmung bei Anwesenheit von Palladium wahrscheinlich ein Fehler anhaften, und dieses stellte sich auch thatsächlich bei der Untersuchung eines Kaliumpalladiumchlorürs und Ammoniumpalladiumchlorürs heraus.

Fällt man eine mit Salpetersäure angesäuerte Palladiumchlorürlösung mit Silbernitratlösung, so erhält man einen Niederschlag von Chlorsilber, der nie rein weiß erscheint, stets mehr oder weniger gelblich gefärbt ist und weder durch Wasser, noch durch Salpetersäure weiß gewaschen werden kann. Trocknet und schmilzt man dieses Chlorsilber, so erscheint es grauschwarz; reduziert man es im Wasserstoffstrome zu Metall, so erhält man eine leicht brüchige, schwarze, metallische Masse. Es wird mit dem Chlorsilber etwas Palladium mitgerissen, und man sollte demnach erwarten, daß man zu hohe Werte für das Chlor finden wird. Stets aber wurde das Gegenteil beobachtet; es könnte also bei Gegenwart von Palladium das Chlor nicht vollständig durch überschüssig zugesetztes Silbernitrat gefällt werden.

Zur genauen Bestimmung des Chlors in Palladiumverbindungen wurde eine neue Methode angewandt, welche frei von Fehlerquellen ist und zugleich gestattet, das Palladium quantitativ zu bestimmen. Sie beruht auf der Reduktion der Palladiumverbindungen mittelst Alkohol in alkalischer Lösung. Die Palladiumlösung wird mit chlorfreier Natronlauge bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages versetzt, hierauf Alkohol von 95° in genügender Menge zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Wird das Becherglas in das kalte Wasserbad gestellt und allmählich erwärmt, so scheidet sich das Palladium in Form von metallischen Schüppchen aus, die teils zu Boden sinken, teils einen schönen Spiegel an den Wandungen

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Pharm.*, **39**, 110.

<sup>2</sup> *Ber. chem. Ges.* **7**, 38, 803.

salpetersauren Lösung der Substanz mit Silbernitrat und Wägen des Chlorsilbers.

KANE fand im Oxychlorür z. B. 10.69 % Cl, anstatt der von der Theorie verlangten 11.52 %.

Für Palladosammoniumchlorid fand FEHLING<sup>1</sup> 32.83 %, anstatt 33.60 %. Zahlen für das Chlor, die von den theoretischen um 0.3 % bis 0.8 % differieren, erhielt WELKOW<sup>2</sup> bei seinen Analysen der Palladiumdoppelsalze des Aluminiums und Berylliums.

Es muß also schon nach diesen Thatsachen der üblichen Methode der Chlorbestimmung bei Anwesenheit von Palladium wahrscheinlich ein Fehler anhaften, und dieses stellte sich auch thatsächlich bei der Untersuchung eines Kaliumpalladiumchlorürs und Ammoniumpalladiumchlorürs heraus.

Fällt man eine mit Salpetersäure angesäuerte Palladiumchlorürlösung mit Silbernitratlösung, so erhält man einen Niederschlag von Chlorsilber, der nie rein weiß erscheint, stets mehr oder weniger gelblich gefärbt ist und weder durch Wasser, noch durch Salpetersäure weiß gewaschen werden kann. Trocknet und schmilzt man dieses Chlorsilber, so erscheint es grauschwarz; reduziert man es im Wasserstoffstrome zu Metall, so erhält man eine leicht brüchige, schwarze, metallische Masse. Es wird mit dem Chlorsilber etwas Palladium mitgerissen, und man sollte demnach erwarten, daß man zu hohe Werte für das Chlor finden wird. Stets aber wurde das Gegenteil beobachtet; es könnte also bei Gegenwart von Palladium das Chlor nicht vollständig durch überschüssig zugesetztes Silbernitrat gefällt werden.

Zur genauen Bestimmung des Chlors in Palladiumverbindungen wurde eine neue Methode angewandt, welche frei von Fehlerquellen ist und zugleich gestattet, das Palladium quantitativ zu bestimmen. Sie beruht auf der Reduktion der Palladiumverbindungen mittelst Alkohol in alkalischer Lösung. Die Palladiumlösung wird mit chlorfreier Natronlauge bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages versetzt, hierauf Alkohol von 95° in genügender Menge zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Wird das Becherglas in das kalte Wasserbad gestellt und allmählich erwärmt, so scheidet sich das Palladium in Form von metallischen Schüppchen aus, die teils zu Boden sinken, teils einen schönen Spiegel an den Wandungen

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Pharm.*, **39**, 110.

<sup>2</sup> *Ber. chem. Ges.* **7**, 38, 803.

des Becherglases bilden. Setzt man dagegen das Becherglas in das siedende Wasserbad, so wird das Palladium als schwarzes Pulver ausgeschieden, das sich leichter quantitativ aus dem Glase entfernen läßt. Das reduzierte Metall wird auf einem Filter gesammelt und mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat so lange erwärmt, bis aller Alkohol verjagt ist, sodann verdünnt, die erkaltete Lösung vorsichtig mit Salpetersäure bis zur vorwaltenden sauren Reaktion versetzt und das Chlor, wie gewöhnlich, durch Silbernitrat gefällt.

Das durch Reduktion des Chlorsilbers erhaltene Silber war nun vollkommen rein und gelangte zur Wägung. Das auf dem Filter verbliebene Palladium wurde getrocknet, geglüht und gewogen, es war quantitativ ausgefällt.

### I. Chlorbestimmungen:

#### 1. Analyse eines technischen Alkalipalladiumchlorüres:

	Gefundene Procente Chlor	
Direkte Fällung der Lösung durch Silbernitrat	42.57	43.04
Fällung des Chlorsilbers nach vorausgegangener Abscheidung d. Palladiums	44.15	43.96

#### 2. Analyse von Ammoniumpalladiumchlorür:

0.3469 g lieferten nach Abscheidung des Palladiums Chlorsilber, das 0.5265 g Silber bei der Reduktion im Wasserstoffstrom ergab.

	Gefundene Procente	Für $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ berechnete Procente
Chlor	49.98	49.95.

### II. Palladiumbestimmungen:

1. Nach der oben beschriebenen Methode der Reduktion in alkalischer Lösung wurde das Palladium in einem technischen Alkalipalladiumchlorür bestimmt und

gefunden:	Gehalt des Salzes nach einer Bestimmung durch Füllen mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$
Palladium 33.14	33.52.

2. 0.3469 g Ammoniumpalladiumchlorür lieferten nach obiger Methode 0.1311 g Palladium, oder

	gefunden in 100 Teilen	Für $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ berechnete Procente Palladium
Palladium	37.8	37.4.

des Becherglases bilden. Setzt man dagegen das Becherglas in das siedende Wasserbad, so wird das Palladium als schwarzes Pulver ausgeschieden, das sich leichter quantitativ aus dem Glase entfernen läßt. Das reduzierte Metall wird auf einem Filter gesammelt und mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat so lange erwärmt, bis aller Alkohol verjagt ist, sodann verdünnt, die erkaltete Lösung vorsichtig mit Salpetersäure bis zur vorwaltenden sauren Reaktion versetzt und das Chlor, wie gewöhnlich, durch Silbernitrat gefällt.

Das durch Reduktion des Chlorsilbers erhaltene Silber war nun vollkommen rein und gelangte zur Wägung. Das auf dem Filter verbliebene Palladium wurde getrocknet, geglüht und gewogen, es war quantitativ ausgefällt.

### I. Chlorbestimmungen:

#### 1. Analyse eines technischen Alkalipalladiumchlorüres:

	Gefundene Procente Chlor	
Direkte Fällung der Lösung durch Silbernitrat	42.57	43.04
Fällung des Chlorsilbers nach vorausgegangener Abscheidung d. Palladiums	44.15	43.96

#### 2. Analyse von Ammoniumpalladiumchlorür:

0.3469 g lieferten nach Abscheidung des Palladiums Chlorsilber, das 0.5265 g Silber bei der Reduktion im Wasserstoffstrom ergab.

	Gefundene Procente	Für $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ berechnete Procente
Chlor	49.98	49.95.

### II. Palladiumbestimmungen:

1. Nach der oben beschriebenen Methode der Reduktion in alkalischer Lösung wurde das Palladium in einem technischen Alkalipalladiumchlorür bestimmt und

gefunden:	Gehalt des Salzes nach einer Bestimmung durch Füllen mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$
Palladium 33.14	33.52.

2. 0.3469 g Ammoniumpalladiumchlorür lieferten nach obiger Methode 0.1311 g Palladium, oder

	gefunden in 100 Teilen	Für $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ berechnete Procente Palladium
Palladium	37.8	37.4.

### Verhalten von Kaliumchromat zu Palladiumchlorür.

Um das Chlor im Kaliumpalladiumchlorür zu bestimmen, wurde außer dem im vorigen Kapitel beschriebenen Verfahren versucht, die titrimetrische Methode mit Silberlösung zu benützen. Es war interessant, zu sehen, ob in stark verdünnter Palladiumlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator der Endpunkt der Titration, d. h. die Bildung von Silberchromat, deutlich wahrzunehmen sein wird. Doch trat hierbei eine ganz unerwartete Erscheinung auf. Als zu der Palladiumlösung ein Tropfen Kaliumchromatlösung zugesetzt wurde, bildeten sich sofort blutrote Streifen, und beim Umrühren wurde die Lösung tief braunrot und undurchsichtig. In dünner Schicht betrachtet, war sie jedoch klar, und erst bei längerem Stehen in der Kälte begann die Flüssigkeit sich zu trüben und einen dunkelbraunen Niederschlag abzuscheiden. Erwärmt man aber die mit Kaliumchromat versetzte Palladiumchlorürlösung, so beginnt schon bei ca. 50° C. die Bildung eines Niederschlages, und kocht man einige Minuten, so ist nach kurzer Zeit die Fällung eine vollständige; aus dem klaren Filtrate wird durch weiteres Kochen nichts mehr abgeschieden.

Der Niederschlag ist amorph und grobflockig; bei längerem Kochen in der Flüssigkeit zerfällt er in feinere Flocken und läßt sich dann leicht auswaschen; er hat die Farbe des Eisenoxydhydrats. Beim Auswaschen wird er dichter und nimmt eine schwärzliche Färbung an. Mit dem Niederschlage verglichen, der durch Natronlauge in Palladiumchlorürlösung entsteht, erscheint er, auch frisch gefällt, bedeutend dunkler.

Es lag zunächst die Annahme nahe, daß irgend ein Palladochromat bei dieser Reaktion entstanden wäre. Die erhaltene Fällung wurde deshalb sorgfältig untersucht und zunächst getrocknet, wobei sie sehr an Volumen abnahm, sich braunschwarz färbte; bei 110° C. ward die Substanz spröde und liefs sich dann zu einem schwarzen Pulver zerreiben. Dieses behandelte man mit Salzsäure, in welcher es sich ohne Gasentwicklung leicht und vollständig löste und eine gelbe Flüssigkeit bildete. Mit Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade bis zum Verjagen des Alkohols erwärmt, veränderte die salzsaure Lösung ihre Farbe nicht. Nach Übersättigen mit Ammoniak und Kochen trat Entfärbung ein ohne irgend eine Ausscheidung von Chromoxyd. Die Verbindung enthielt also kein Chrom. Sie enthielt auch kein Kalium, denn der wässerige Auszug

### Verhalten von Kaliumchromat zu Palladiumchlorür.

Um das Chlor im Kaliumpalladiumchlorür zu bestimmen, wurde außer dem im vorigen Kapitel beschriebenen Verfahren versucht, die titrimetrische Methode mit Silberlösung zu benützen. Es war interessant, zu sehen, ob in stark verdünnter Palladiumlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator der Endpunkt der Titration, d. h. die Bildung von Silberchromat, deutlich wahrzunehmen sein wird. Doch trat hierbei eine ganz unerwartete Erscheinung auf. Als zu der Palladiumlösung ein Tropfen Kaliumchromatlösung zugesetzt wurde, bildeten sich sofort blutrote Streifen, und beim Umrühren wurde die Lösung tief braunrot und undurchsichtig. In dünner Schicht betrachtet, war sie jedoch klar, und erst bei längerem Stehen in der Kälte begann die Flüssigkeit sich zu trüben und einen dunkelbraunen Niederschlag abzuscheiden. Erwärmt man aber die mit Kaliumchromat versetzte Palladiumchlorürlösung, so beginnt schon bei ca. 50° C. die Bildung eines Niederschlages, und kocht man einige Minuten, so ist nach kurzer Zeit die Fällung eine vollständige; aus dem klaren Filtrate wird durch weiteres Kochen nichts mehr abgeschieden.

Der Niederschlag ist amorph und grobflockig; bei längerem Kochen in der Flüssigkeit zerfällt er in feinere Flocken und läßt sich dann leicht auswaschen; er hat die Farbe des Eisenoxydhydrats. Beim Auswaschen wird er dichter und nimmt eine schwärzliche Färbung an. Mit dem Niederschlage verglichen, der durch Natronlauge in Palladiumchlorürlösung entsteht, erscheint er, auch frisch gefällt, bedeutend dunkler.

Es lag zunächst die Annahme nahe, daß irgend ein Palladochromat bei dieser Reaktion entstanden wäre. Die erhaltene Fällung wurde deshalb sorgfältig untersucht und zunächst getrocknet, wobei sie sehr an Volumen abnahm, sich braunschwarz färbte; bei 110° C. ward die Substanz spröde und liefs sich dann zu einem schwarzen Pulver zerreiben. Dieses behandelte man mit Salzsäure, in welcher es sich ohne Gasentwicklung leicht und vollständig löste und eine gelbe Flüssigkeit bildete. Mit Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade bis zum Verjagen des Alkohols erwärmt, veränderte die salzsaure Lösung ihre Farbe nicht. Nach Übersättigen mit Ammoniak und Kochen trat Entfärbung ein ohne irgend eine Ausscheidung von Chromoxyd. Die Verbindung enthielt also kein Chrom. Sie enthielt auch kein Kalium, denn der wässerige Auszug

der geglühten Substanz hinterließ nach dem Verdampfen keinen Rückstand.

Um irgend einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung des Körpers zu gewinnen, wurde zunächst der Gehalt an Palladium bestimmt. Es zeigte sich, daß beim Glühen der Substanz in der Luft schon bei heller Rotglut metallisches Palladium in Form eines schwarzen Pulvers zurückbleibt.

0.2860 g der bei 110° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten 0.2206 g oder 77.15 % Palladium.

Das Aussehen und das Verhalten der Substanz ließen auf ein Oxyd des Palladiums schließen.

Von Verbindungen des Palladiums mit Sauerstoff sind beschrieben: Palladiumsuboxydul<sup>1</sup>, Pd<sub>2</sub>O mit 93.0 % Pd; Palladiumoxydul<sup>2</sup> mit 86.92 %; Palladiumoxyduloxyd<sup>3</sup>, 4PdO.PdO<sub>2</sub> mit 84.7 % und das von BERZELIUS erhaltene Palladiumoxyd, PdO<sub>2</sub>, für welches keine Analysen vorliegen und welches der Formel gemäß 76.89 % Pd enthalten muß, also fast genau so viel, wie die vorliegende Substanz.

Ob dieselbe wirklich Palladiumoxyd — PdO<sub>2</sub> — war, darüber mußte erst durch weitere Analysen Aufklärung geschaffen werden. Von vornherein war dieses nicht ausgeschlossen; denn daß beim Behandeln der niederen Chloride der Platinmetalle mit Alkalien höhere Oxyde sich bilden können, hat CLAUS<sup>4</sup> für das Iridiumoxyd, IrO<sub>2</sub>, gezeigt und für das Rutheniums sesquioxyd, Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wahrscheinlich gemacht.

Im gegebenen Falle entstand in der sauren Lösung des Palladiumchlorürs durch Einwirkung von Kaliumchromat, welches bekanntlich alkalisch reagiert, eine chromfreie Verbindung des Palladiums, wobei das Chromat in Bichromat verwandelt wurde; eine gleichzeitige Bildung von Chromoxyd, resp. Chromisalz konnte jedoch bei sorgfältiger Prüfung nicht beobachtet werden. — Die Fällung des Palladiums schien quantitativ zu verlaufen.

Zur weiteren Untersuchung der Verbindung wurde reines Kaliumpalladiumchlorür angewandt. Dasselbe wurde dargestellt aus einem unreinen technischen Produkte durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser, wobei es in schönen durchsichtigen Krystallen

<sup>1</sup> KANE, *Phil. Trans.* (1842), 276.

<sup>2</sup> BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **13**, 454.

<sup>3</sup> SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* **141**, 528.

<sup>4</sup> *Ann. Ch. Pharm.* **59**, 240.

der geglühten Substanz hinterließ nach dem Verdampfen keinen Rückstand.

Um irgend einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung des Körpers zu gewinnen, wurde zunächst der Gehalt an Palladium bestimmt. Es zeigte sich, daß beim Glühen der Substanz in der Luft schon bei heller Rotglut metallisches Palladium in Form eines schwarzen Pulvers zurückbleibt.

0.2860 g der bei 110° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten 0.2206 g oder 77.15 % Palladium.

Das Aussehen und das Verhalten der Substanz ließen auf ein Oxyd des Palladiums schließen.

Von Verbindungen des Palladiums mit Sauerstoff sind beschrieben: Palladiumsuboxydul<sup>1</sup>, Pd<sub>2</sub>O mit 93.0 % Pd; Palladiumoxydul<sup>2</sup> mit 86.92 %; Palladiumoxyduloxyd<sup>3</sup>, 4PdO.PdO<sub>2</sub> mit 84.7 % und das von BERZELIUS erhaltene Palladiumoxyd, PdO<sub>2</sub>, für welches keine Analysen vorliegen und welches der Formel gemäß 76.89 % Pd enthalten muß, also fast genau so viel, wie die vorliegende Substanz.

Ob dieselbe wirklich Palladiumoxyd — PdO<sub>2</sub> — war, darüber mußte erst durch weitere Analysen Aufklärung geschaffen werden. Von vornherein war dieses nicht ausgeschlossen; denn daß beim Behandeln der niederen Chloride der Platinmetalle mit Alkalien höhere Oxyde sich bilden können, hat CLAUS<sup>4</sup> für das Iridiumoxyd, IrO<sub>2</sub>, gezeigt und für das Rutheniums sesquioxyd, Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wahrscheinlich gemacht.

Im gegebenen Falle entstand in der sauren Lösung des Palladiumchlorürs durch Einwirkung von Kaliumchromat, welches bekanntlich alkalisch reagiert, eine chromfreie Verbindung des Palladiums, wobei das Chromat in Bichromat verwandelt wurde; eine gleichzeitige Bildung von Chromoxyd, resp. Chromisalz konnte jedoch bei sorgfältiger Prüfung nicht beobachtet werden. — Die Fällung des Palladiums schien quantitativ zu verlaufen.

Zur weiteren Untersuchung der Verbindung wurde reines Kaliumpalladiumchlorür angewandt. Dasselbe wurde dargestellt aus einem unreinen technischen Produkte durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser, wobei es in schönen durchsichtigen Krystallen

<sup>1</sup> KANE, *Phil. Trans.* (1842), 276.

<sup>2</sup> BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **13**, 454.

<sup>3</sup> SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* **141**, 528.

<sup>4</sup> *Ann. Ch. Pharm.* **59**, 240.

gewonnen wurde, welche im auffallenden Lichte goldgrüne, im durchgehenden dunkelrote Farbe zeigten.

Von diesen an der Luft getrockneten Krystallen, welche auch nach längerem Liegen über Schwefelsäure vollkommene Gewichtskonstanz behielten und keine Spur von Verwitterung zeigten, wurden 0.2715 g in ca. 150 ccm Wasser gelöst. Andererseits wurde eine Lösung von Kaliumchromat bereitet, deren Gehalt nach folgenden Betrachtungen bemessen war: In der Vermutung, daß das Chromat oxydierend auf das Palladiumchlorür wirken könne, und zwar so, daß 3 Moleküle des letzteren 2 Moleküle Chromat erfordern, wurde die zu lösende Menge Chromat berechnet. Hiernach wurden 1.0807 g Kaliumchromat in 100 ccm Wasser gelöst. 10 ccm dieser Lösung enthalten so viel Chromat, daß dasselbe zu den angewandten 0.2715 g Kaliumpalladiumchlorür im Verhältnis von 2 : 3 Molekülen steht.

Nun wurden zu der Palladiumlösung 10 ccm der Chromatlösung zugesetzt. Es trat sofort die tiefbraune Färbung ein, doch schied sich auch beim Kochen kein Niederschlag aus. Die Reaktion der Flüssigkeit war schwach sauer. Es wurden dann noch 5 ccm Chromatlösung hinzugefügt, so daß jetzt auf ein Molekül Palladium 1 Molekül Chromat vorhanden war. Der Niederschlag (a)<sup>1</sup> begann sich zu bilden. Nach einigem Kochen liefs man denselben absitzen und sammelte ihn vollständig auf ein bei 110° C. getrocknetes und gewogenes Filter. Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag bei 110° C. so lange erwärmt, bis vollkommene Gewichtskonstanz erzielt war. Hierauf erhitzte man den Niederschlag samt Filter im Porzellantiegel und glühte das zurückgebliebene Palladium über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht<sup>1</sup>.

Das schwach saure Filtrat des soeben analysierten Niederschlages (Volumen = ca. 250 ccm) wurde hierauf allmählich mit 7.5 ccm derselben Chromatlösung versetzt, erhitzt, worauf abermals eine Ausscheidung eines braunen Niederschlages (b) stattfand. Derselbe wurde auf gleiche Weise wie (a) behandelt.

Aus dem nunmehr schwach alkalischen zweiten Filtrate wurde schliesslich durch 0.5 ccm der Chromatlösung eine Fällung (c) erhalten, die in gleicher Weise getrocknet und geglüht wurde.

Sämtliche Fällungen wurden in ein und demselben Becherglase vorgenommen, an dessen Wandungen zuletzt noch ein fest anhaftender geringer, bräunlicher Anflug verblieb. Derselbe wurde in einem

---

<sup>1</sup> Analyse siehe unten.

gewonnen wurde, welche im auffallenden Lichte goldgrüne, im durchgehenden dunkelrote Farbe zeigten.

Von diesen an der Luft getrockneten Krystallen, welche auch nach längerem Liegen über Schwefelsäure vollkommene Gewichtskonstanz behielten und keine Spur von Verwitterung zeigten, wurden 0.2715 g in ca. 150 ccm Wasser gelöst. Andererseits wurde eine Lösung von Kaliumchromat bereitet, deren Gehalt nach folgenden Betrachtungen bemessen war: In der Vermutung, daß das Chromat oxydierend auf das Palladiumchlorür wirken könne, und zwar so, daß 3 Moleküle des letzteren 2 Moleküle Chromat erfordern, wurde die zu lösende Menge Chromat berechnet. Hiernach wurden 1.0807 g Kaliumchromat in 100 ccm Wasser gelöst. 10 ccm dieser Lösung enthalten so viel Chromat, daß dasselbe zu den angewandten 0.2715 g Kaliumpalladiumchlorür im Verhältnis von 2 : 3 Molekülen steht.

Nun wurden zu der Palladiumlösung 10 ccm der Chromatlösung zugesetzt. Es trat sofort die tiefbraune Färbung ein, doch schied sich auch beim Kochen kein Niederschlag aus. Die Reaktion der Flüssigkeit war schwach sauer. Es wurden dann noch 5 ccm Chromatlösung hinzugefügt, so daß jetzt auf ein Molekül Palladium 1 Molekül Chromat vorhanden war. Der Niederschlag (a)<sup>1</sup> begann sich zu bilden. Nach einigem Kochen liefs man denselben absitzen und sammelte ihn vollständig auf ein bei 110° C. getrocknetes und gewogenes Filter. Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag bei 110° C. so lange erwärmt, bis vollkommene Gewichtskonstanz erzielt war. Hierauf erhitzte man den Niederschlag samt Filter im Porzellantiegel und glühte das zurückgebliebene Palladium über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht<sup>1</sup>.

Das schwach saure Filtrat des soeben analysierten Niederschlages (Volumen = ca. 250 ccm) wurde hierauf allmählich mit 7.5 ccm derselben Chromatlösung versetzt, erhitzt, worauf abermals eine Ausscheidung eines braunen Niederschlages (b) stattfand. Derselbe wurde auf gleiche Weise wie (a) behandelt.

Aus dem nunmehr schwach alkalischen zweiten Filtrate wurde schliesslich durch 0.5 ccm der Chromatlösung eine Fällung (c) erhalten, die in gleicher Weise getrocknet und geglüht wurde.

Sämtliche Fällungen wurden in ein und demselben Becherglase vorgenommen, an dessen Wandungen zuletzt noch ein fest anhaftender geringer, bräunlicher Anflug verblieb. Derselbe wurde in einem

---

<sup>1</sup> Analyse siehe unten.

Tropfen Salzsäure gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Chromatlösung die letzten Mengen braunen Niederschlages gewonnen, die noch mit Portion (c) vereinigt wurden.

Das letzte Filtrat von Niederschlag (c) schied auch bei größerem Zusatz von Chromat keine Fällung mehr aus.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Fällung	Gefundene Gramme der bei 110° C. getrockn. Substanz	Gefundene Gramme Palladium	Prozente Palla- dium in der bei 110° C. getrockn. Substanz
(a)	0.0774	0.05952	76.89
(b)	0.0286	0.02202	76.99
(c)	0.0088	0.00682	77.24
Summa:	0.1148	0.08836 =	76.95%

$\text{PdO}_2$  müßte 76.89% Pd liefern, und es war durch diese Versuche zunächst die auffällige Thatsache festgestellt, daß die bei 110° C. getrocknete Substanz ebensoviel Palladium enthält, wie das Palladiumoxyd,  $\text{PdO}_2$ . Außerdem zeigen die oben angeführten Analysen, daß das Palladium aus Palladosalzlösungen durch Zusatz von Kaliumchromat quantitativ gewonnen werden kann, denn die angewandten 0,2715 g  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  enthalten 0.08851 g oder 32.60% Pd, während gefunden wurde 0.08836 g oder 32.54% Pd.

Der Versuch, den Sauerstoff der Substanz direkt durch Erhitzen im luftfreien Kohlensäurestrom und Auffangen über Natronlauge zu bestimmen, führte nicht zum Ziel. Doch wurde hierbei wahrgenommen, daß die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz beim Erhitzen reichliche Mengen Wasser ausschied, und ferner, daß sich beim Glühen im Kohlensäurestrom an den Wandungen des Rohres ein rotes Sublimat bildete. Dasselbe war in Wasser zum Teil löslich, und in der wässrigen Lösung konnte Chlor nachgewiesen werden. Beim Glühen der Substanz an der Luft im bedeckten Porzellantiegel konnte die Bildung des Sublimates nicht wahrgenommen werden. Anfangs wurde vermutet, daß das Chlor vielleicht aus der von der Kohlensäure mitgerissenen Salzsäure stammen könnte doch ergab sich die ganz unerwartete Thatsache, daß die Substanz selbst Chlor enthielt.

Löst man die vollständig ausgewaschene, feuchte oder getrocknete Chromatfällung in Salpetersäure und fügt Silbernitrat zu, so bildet

Tropfen Salzsäure gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Chromatlösung die letzten Mengen braunen Niederschlages gewonnen, die noch mit Portion (c) vereinigt wurden.

Das letzte Filtrat von Niederschlag (c) schied auch bei größerem Zusatz von Chromat keine Fällung mehr aus.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Fällung	Gefundene Gramme der bei 110° C. getrockn. Substanz	Gefundene Gramme Palladium	Prozente Palla- dium in der bei 110° C. getrockn. Substanz
(a)	0.0774	0.05952	76.89
(b)	0.0286	0.02202	76.99
(c)	0.0088	0.00682	77.24
Summa:	0.1148	0.08836 =	76.95%

$\text{PdO}_2$  müßte 76.89% Pd liefern, und es war durch diese Versuche zunächst die auffällige Thatsache festgestellt, daß die bei 110° C. getrocknete Substanz ebensoviel Palladium enthält, wie das Palladiumoxyd,  $\text{PdO}_2$ . Außerdem zeigen die oben angeführten Analysen, daß das Palladium aus Palladosalzlösungen durch Zusatz von Kaliumchromat quantitativ gewonnen werden kann, denn die angewandten 0,2715 g  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  enthalten 0.08851 g oder 32.60% Pd, während gefunden wurde 0.08836 g oder 32.54% Pd.

Der Versuch, den Sauerstoff der Substanz direkt durch Erhitzen im luftfreien Kohlensäurestrom und Auffangen über Natronlauge zu bestimmen, führte nicht zum Ziel. Doch wurde hierbei wahrgenommen, daß die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz beim Erhitzen reichliche Mengen Wasser ausschied, und ferner, daß sich beim Glühen im Kohlensäurestrom an den Wandungen des Rohres ein rotes Sublimat bildete. Dasselbe war in Wasser zum Teil löslich, und in der wässrigen Lösung konnte Chlor nachgewiesen werden. Beim Glühen der Substanz an der Luft im bedeckten Porzellantiegel konnte die Bildung des Sublimates nicht wahrgenommen werden. Anfangs wurde vermutet, daß das Chlor vielleicht aus der von der Kohlensäure mitgerissenen Salzsäure stammen könnte doch ergab sich die ganz unerwartete Thatsache, daß die Substanz selbst Chlor enthielt.

Löst man die vollständig ausgewaschene, feuchte oder getrocknete Chromatfällung in Salpetersäure und fügt Silbernitrat zu, so bildet

sich ein Niederschlag von Chlorsilber. — Daß man es hier trotz des übereinstimmenden Palladiumgehaltes nicht mit einem Palladiumoxyd zu thun hatte, wurde dadurch bewiesen, daß beim Zufügen von Chlorkalium zu der salzsauren Lösung der Substanz sich kein Kaliumpalladiumchlorid bildete, und daß sich beim Behandeln mit Salzsäure in der Wärme kein Chlor entwickelte. Infolgedessen wurde in der vorliegenden Substanz außer Palladium auch Chlor und Wasser bestimmt.

Die Bestimmung des Chlors wurde sowohl in der bei 110° C. getrockneten, als auch in der vollständig entwässerten Substanz ausgeführt, um entscheiden zu können, ob bei der Temperatur, bei welcher das Wasser entweicht, nicht auch Chlor mit weggeht.

Wegen der Schwerlöslichkeit der bei hoher Temperatur getrockneten Substanz sowohl in verdünnter Salpetersäure, als auch in Alkalilaugen wurde die Methode angewandt, welche auf der Zersetzung der Chlorverbindungen durch Calciumoxyd beruht, wie sie bei der Analyse chlorhaltiger organischer Verbindungen benützt wird, nur daß man sich eines kürzeren, 20 cm langen Rohres bediente. Das am geschlossenen Ende mit Calciumoxyd, der Mischung und vorne wieder mit Calciumoxyd beschickte Rohr wurde, wie gewöhnlich, erhitzt, schließlic die Mischung 10 Minuten lang im Glühen erhalten. Nach dem Erkalten wurde das Ganze in ein Becherglas entleert, mit viel Wasser versetzt und allmählich sehr verdünnte Salpetersäure zugegeben. In der vom metallischen Palladium abfiltrierten, schwach grünlich gefärbten Lösung wurde das Chlor als Chlorsilber gefällt und das reduzierte Silber zur Wägung gebracht<sup>1</sup>.

Das Wasser wurde durch Erhitzen der Substanz unter allmählicher Steigerung der Temperatur ermittelt. Außerdem wurde der Gewichtsverlust bestimmt, den die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz beim Trocknen bis 110° C. erleidet. Die Wasserabgabe an Phosphorpentoxyd erfolgt langsam, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

0.7020 g der Substanz, die so weit getrocknet war, daß sie sich gut zu Pulver zerreiben liefs, zeigte nach je 24 Stunden das Gewicht:

1) 0.6938 g	5) 0.6852 g
2) 0.6890 g	6) 0.6849 g
3) 0.6880 g	7) 0.6830 g
4) 0.6871 g	8) 0.6823 g

Das letzte Gewicht blieb konstant.

<sup>1</sup> Analyse siehe weiter unten.

sich ein Niederschlag von Chlorsilber. — Daß man es hier trotz des übereinstimmenden Palladiumgehaltes nicht mit einem Palladiumoxyd zu thun hatte, wurde dadurch bewiesen, daß beim Zufügen von Chlorkalium zu der salzsauren Lösung der Substanz sich kein Kaliumpalladiumchlorid bildete, und daß sich beim Behandeln mit Salzsäure in der Wärme kein Chlor entwickelte. Infolgedessen wurde in der vorliegenden Substanz außer Palladium auch Chlor und Wasser bestimmt.

Die Bestimmung des Chlors wurde sowohl in der bei 110° C. getrockneten, als auch in der vollständig entwässerten Substanz ausgeführt, um entscheiden zu können, ob bei der Temperatur, bei welcher das Wasser entweicht, nicht auch Chlor mit weggeht.

Wegen der Schwerlöslichkeit der bei hoher Temperatur getrockneten Substanz sowohl in verdünnter Salpetersäure, als auch in Alkalilaugen wurde die Methode angewandt, welche auf der Zersetzung der Chlorverbindungen durch Calciumoxyd beruht, wie sie bei der Analyse chlorhaltiger organischer Verbindungen benützt wird, nur daß man sich eines kürzeren, 20 cm langen Rohres bediente. Das am geschlossenen Ende mit Calciumoxyd, der Mischung und vorne wieder mit Calciumoxyd beschickte Rohr wurde, wie gewöhnlich, erhitzt, schließlic die Mischung 10 Minuten lang im Glühen erhalten. Nach dem Erkalten wurde das Ganze in ein Becherglas entleert, mit viel Wasser versetzt und allmählich sehr verdünnte Salpetersäure zugegeben. In der vom metallischen Palladium abfiltrierten, schwach grünlich gefärbten Lösung wurde das Chlor als Chlorsilber gefällt und das reduzierte Silber zur Wägung gebracht<sup>1</sup>.

Das Wasser wurde durch Erhitzen der Substanz unter allmählicher Steigerung der Temperatur ermittelt. Außerdem wurde der Gewichtsverlust bestimmt, den die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz beim Trocknen bis 110° C. erleidet. Die Wasserabgabe an Phosphorpentoxyd erfolgt langsam, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

0.7020 g der Substanz, die so weit getrocknet war, daß sie sich gut zu Pulver zerreiben liefs, zeigte nach je 24 Stunden das Gewicht:

1) 0.6938 g	5) 0.6852 g
2) 0.6890 g	6) 0.6849 g
3) 0.6880 g	7) 0.6830 g
4) 0.6871 g	8) 0.6823 g

Das letzte Gewicht blieb konstant.

<sup>1</sup> Analyse siehe weiter unten.

Dieser Körper wurde dann bei 110° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

Angewandte Gramm der neben $P_2O_5$ trocknen Substanz:	Gewichtsverlust bei 110° C.:	Prozente Wasser:
I. 0.1455	0.0034	2.34
II. 0.6823	0.0137	2.01.

Durch ferneres Erhitzen der bei 110° C. getrockneten Substanz bei höherer Temperatur ging abermals Wasser fort bis zu 225° C. Beim weiteren Erhitzen bis zu 250° C. war dann aber Gewichtsabnahme nicht mehr zu bemerken.

0.5084 g, bei 110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren bis 225° C. 0.0452 g oder 8.90% Wasser.

Dafs hierbei kein Chlor mit wegging, beweisen folgende Zahlen:

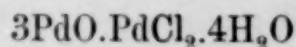
Angewandte Gramme		Gefundene	Entsprechende	Prozente
bei 110° C. getrocknet:	bei 250° C. getrocknet:	Gramme Silber aus dem gefällten AgCl:	Menge Cl in Grammen:	Chlor in der bei 110° C. getr. Substanz:
I. 0.1083	—	0.01052	0.00346	3.19
II. —	0.2533	0.02992	0.00891	3.23.

Stellt man alle diese Resultate zusammen, indem man das Chlor an Palladium, den Rest des Palladiums an Sauerstoff zu Oxydul gebunden berechnet, so ergibt für den bei 110° C. getrockneten Körper folgende Zusammensetzung:

Prozente:		Prozente:	
{ Pd	4.79	PdCl <sub>2</sub>	7.99
{ Cl <sub>2</sub>	3.20		
{ Pd	72.10	PdO	82.96
{ O	10.86		
H <sub>2</sub> O	8.90	H <sub>2</sub> O	8.90
99.85.			

Es liegt also ein sehr basisches Palladiumchlorür, oder ein Palladiumoxychlorür vor.

KANE<sup>1</sup> hat ein Palladiumoxychlorür dargestellt durch Versetzen von sehr überschüssigem Palladiumchlorür mit Natronlauge oder Kalilauge. Dasselbe hatte eine Zusammensetzung, die auf die Formel:



stimmte. BERZELIUS<sup>2</sup> erhielt ein Palladiumoxychlorür in Form eines

<sup>1</sup> *Phil. Trans.* (1842), 282.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 13, 454.

Dieser Körper wurde dann bei 110° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

Angewandte Gramm der neben $P_2O_5$ trocknen Substanz:	Gewichtsverlust bei 110° C.:	Prozente Wasser:
I. 0.1455	0.0034	2.34
II. 0.6823	0.0137	2.01.

Durch ferneres Erhitzen der bei 110° C. getrockneten Substanz bei höherer Temperatur ging abermals Wasser fort bis zu 225° C. Beim weiteren Erhitzen bis zu 250° C. war dann aber Gewichtsabnahme nicht mehr zu bemerken.

0.5084 g, bei 110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren bis 225° C. 0.0452 g oder 8.90% Wasser.

Dafs hierbei kein Chlor mit wegging, beweisen folgende Zahlen:

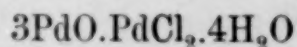
Angewandte Gramme		Gefundene	Entsprechende	Prozente
bei 110° C. getrocknet:	bei 250° C. getrocknet:	Gramme Silber aus dem gefällten AgCl:	Menge Cl in Grammen:	Chlor in der bei 110° C. getr. Substanz:
I. 0.1083	—	0.01052	0.00346	3.19
II. —	0.2533	0.02992	0.00891	3.23.

Stellt man alle diese Resultate zusammen, indem man das Chlor an Palladium, den Rest des Palladiums an Sauerstoff zu Oxydul gebunden berechnet, so ergibt für den bei 110° C. getrockneten Körper folgende Zusammensetzung:

Prozente:		Prozente:	
{ Pd	4.79	PdCl <sub>2</sub>	7.99
{ Cl <sub>2</sub>	3.20		
{ Pd	72.10	PdO	82.96
{ O	10.86		
H <sub>2</sub> O	8.90	H <sub>2</sub> O	8.90
99.85.			

Es liegt also ein sehr basisches Palladiumchlorür, oder ein Palladiumoxychlorür vor.

KANE<sup>1</sup> hat ein Palladiumoxychlorür dargestellt durch Versetzen von sehr überschüssigem Palladiumchlorür mit Natronlauge oder Kalilauge. Dasselbe hatte eine Zusammensetzung, die auf die Formel:



stimmte. BERZELIUS<sup>2</sup> erhielt ein Palladiumoxychlorür in Form eines

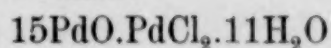
<sup>1</sup> *Phil. Trans.* (1842), 282.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 13, 454.

dunkelrosenroten, in Wasser unlöslichen Pulvers durch wiederholtes Abdampfen einer wässrigen Palladiumchlorürlösung. FISCHER<sup>1</sup> endlich konnte ein Palladiumoxychlorür erhalten durch Behandeln einer zur Trockne abgedampften salpetersalzsauren Palladiumlösung mit Wasser. — Analysen der beiden letzteren Verbindungen liegen nicht vor.

Die Bildung eines Oxychlorürs durch Kaliumchromat, welches ja als schwache Base fungiren kann, ist vergleichbar mit der Wirkung eines Alkalis auf überschüssiges Palladiumsalz.

Die oben mitgetheilten Zahlen würden für die Substanz eine allerdings sehr komplizierte Formel:



ergeben.

		Berechnet %:	Gefunden %:
15PdO	1833.0	82.998	82.96
PdCl <sub>2</sub>	177.2	8.025	7.99
11H <sub>2</sub> O	198.0	8.977	8.90
	<u>2208.2</u>	<u>100.000</u>	

Die gefundenen Zahlen stimmen ziemlich genau auf die angeführte Formel; jedenfalls ist hierdurch festgestellt, daß Kaliumchromat im Stande ist, aus Palladosalzlösungen ein stark basisches Oxychlorür quantitativ zu fällen. Dieses läßt sich gut auswaschen, braucht nur über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht zu werden, um das gesamte in einer Lösung befindliche Palladium als Metall zur Wägung zu bringen.

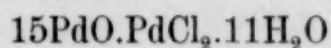
In Bezug auf diese neue Bestimmungsmethode des Palladiums ist zu bemerken, daß eine wässrige Palladiumchlorürlösung die Fähigkeit besitzt, Palladiumoxydul, oder Oxychlorür in Lösung zu halten; es ergiebt sich dieses auch aus den im Anfange dieses Kapitels mitgetheilten Thatsachen. Als Chromat im Verhältnis von 2 Molekülen zu 3 Molekülen Palladiumchlorür zugesetzt wurde, so schied sich nichts aus, obgleich die dunkle Färbung dafür sprach, daß die Verbindung sich gebildet hatte. Bei dem Verhältnisse von 1 Molekül Palladium zu 1 Molekül Chromat trat teilweise Ausscheidung ein. Giebt man aber zu der Palladiumchlorürlösung auf einmal einen Überschufs von Kaliumchromat, so scheidet sich alles Palladium in der Form von Oxychlorür aus. Man kann in dieser Weise also das Palladium in Palladiumsalzen bestimmen. Vielleicht könnte diese Fällung auch zur Trennung des Palladiums von anderen Metallen

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 71, 431.

dunkelrosenroten, in Wasser unlöslichen Pulvers durch wiederholtes Abdampfen einer wässrigen Palladiumchlorürlösung. FISCHER<sup>1</sup> endlich konnte ein Palladiumoxychlorür erhalten durch Behandeln einer zur Trockne abgedampften salpetersalzsauren Palladiumlösung mit Wasser. — Analysen der beiden letzteren Verbindungen liegen nicht vor.

Die Bildung eines Oxychlorürs durch Kaliumchromat, welches ja als schwache Base fungiren kann, ist vergleichbar mit der Wirkung eines Alkalis auf überschüssiges Palladiumsalz.

Die oben mitgetheilten Zahlen würden für die Substanz eine allerdings sehr komplizierte Formel:



ergeben.

		Berechnet %:	Gefunden %:
15PdO	1833.0	82.998	82.96
PdCl <sub>2</sub>	177.2	8.025	7.99
11H <sub>2</sub> O	198.0	8.977	8.90
	<hr/> 2208.2	<hr/> 100.000	

Die gefundenen Zahlen stimmen ziemlich genau auf die angeführte Formel; jedenfalls ist hierdurch festgestellt, daß Kaliumchromat im Stande ist, aus Palladosalzlösungen ein stark basisches Oxychlorür quantitativ zu fällen. Dieses läßt sich gut auswaschen, braucht nur über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht zu werden, um das gesamte in einer Lösung befindliche Palladium als Metall zur Wägung zu bringen.

In Bezug auf diese neue Bestimmungsmethode des Palladiums ist zu bemerken, daß eine wässrige Palladiumchlorürlösung die Fähigkeit besitzt, Palladiumoxydul, oder Oxychlorür in Lösung zu halten; es ergiebt sich dieses auch aus den im Anfange dieses Kapitels mitgetheilten Thatsachen. Als Chromat im Verhältnis von 2 Molekülen zu 3 Molekülen Palladiumchlorür zugesetzt wurde, so schied sich nichts aus, obgleich die dunkle Färbung dafür sprach, daß die Verbindung sich gebildet hatte. Bei dem Verhältnisse von 1 Molekül Palladium zu 1 Molekül Chromat trat teilweise Ausscheidung ein. Giebt man aber zu der Palladiumchlorürlösung auf einmal einen Überschufs von Kaliumchromat, so scheidet sich alles Palladium in der Form von Oxychlorür aus. Man kann in dieser Weise also das Palladium in Palladiumsalzen bestimmen. Vielleicht könnte diese Fällung auch zur Trennung des Palladiums von anderen Metallen

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 71, 431.

Verwertung finden; zur Scheidung speziell von den Platinmetallen kann sie nicht angewandt werden. Es geht dieses aus folgenden qualitativen Versuchen über das Verhalten des Kaliumchromates gegen Lösungen verschiedener Platinmetalle hervor:

Es liefern die Lösungen von	mit Kaliumchromat in der	
	Kälte	Hitze
Rutheniumchlorid	flockige, hellbraune Fällung	Vermehrung des Niederschlages Nachdunkeln;
Kaliumosmiumchlorür	keine Ausscheidung	bei längerem Stehen Abscheidung schwarzbrauner Flocken
Osmiumtetroxyd		unverändert <sup>1</sup>
Kaliumiridiumchlorür		keine Ausscheidung
Platinchlorid		keine Ausscheidung
Rhodiumchlorür		keine Ausscheidung

#### Verhalten von Kaliumchromat gegen Ammonium- palladiumchlorür.

Als versucht wurde, das im vorigen Kapitel beschriebene Oxychlorür aus Ammoniumpalladiumchlorür darzustellen, zeigte es sich, daß die Reaktion zwischen Chromat und Palladosalzen in Gegenwart von Ammoniumchlorid anders verläuft, als ohne das letztere.

Beim Zufügen von Chromatlösung zu einer Lösung von Ammoniumpalladiumchlorür trat allerdings eine dunkle Färbung ein, gerade so, wie bei der Reaktion zwischen Palladiumchlorür und Kaliumchromat oben beschrieben wurde. Jedoch schied sich selbst nach längerem Kochen nur ein spärlicher amorpher Niederschlag aus. Als die gekochte Lösung über Nacht stehen geblieben war, fand man den Boden und die Wandungen des Becherglases bedeckt mit dunkelgelben Krystallen. In der Lösung befanden sich braune, amorphe Flocken in geringer Menge, die das Aussehen des Oxychlorürs hatten. Um die Krystalle rein zu erhalten, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Man versetzt Ammoniumpalladiumchlorürlösung mit überschüssiger Lösung von Kaliumchromat, kocht, filtriert heiß, wobei auf dem Filter ein geringer brauner Niederschlag bleibt. Die filtrierte Lösung

<sup>1</sup> Die hellgelbe Farbe des Kaliumchromates wurde nicht im geringsten verändert (keine Bildung von Dichromat).

Verwertung finden; zur Scheidung speziell von den Platinmetallen kann sie nicht angewandt werden. Es geht dieses aus folgenden qualitativen Versuchen über das Verhalten des Kaliumchromates gegen Lösungen verschiedener Platinmetalle hervor:

Es liefern die Lösungen von	mit Kaliumchromat in der	
	Kälte	Hitze
Rutheniumchlorid	flockige, hellbraune Fällung	Vermehrung des Niederschlages Nachdunkeln;
Kaliumosmiumchlorür	keine Ausscheidung	bei längerem Stehen Abscheidung schwarzbrauner Flocken
Osmiumtetroxyd		unverändert <sup>1</sup>
Kaliumiridiumchlorür		keine Ausscheidung
Platinchlorid		keine Ausscheidung
Rhodiumchlorür		keine Ausscheidung

#### Verhalten von Kaliumchromat gegen Ammonium- palladiumchlorür.

Als versucht wurde, das im vorigen Kapitel beschriebene Oxychlorür aus Ammoniumpalladiumchlorür darzustellen, zeigte es sich, daß die Reaktion zwischen Chromat und Palladosalzen in Gegenwart von Ammoniumchlorid anders verläuft, als ohne das letztere.

Beim Zufügen von Chromatlösung zu einer Lösung von Ammoniumpalladiumchlorür trat allerdings eine dunkle Färbung ein, gerade so, wie bei der Reaktion zwischen Palladiumchlorür und Kaliumchromat oben beschrieben wurde. Jedoch schied sich selbst nach längerem Kochen nur ein spärlicher amorpher Niederschlag aus. Als die gekochte Lösung über Nacht stehen geblieben war, fand man den Boden und die Wandungen des Becherglases bedeckt mit dunkelgelben Krystallen. In der Lösung befanden sich braune, amorphe Flocken in geringer Menge, die das Aussehen des Oxychlorürs hatten. Um die Krystalle rein zu erhalten, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Man versetzt Ammoniumpalladiumchlorürlösung mit überschüssiger Lösung von Kaliumchromat, kocht, filtriert heiß, wobei auf dem Filter ein geringer brauner Niederschlag bleibt. Die filtrierte Lösung

<sup>1</sup> Die hellgelbe Farbe des Kaliumchromates wurde nicht im geringsten verändert (keine Bildung von Dichromat).

wird nun entweder bis zum Erkalten stehen gelassen, oder rasch abgekühlt, wobei sich die Krystalle ausscheiden.

Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich und können mit Leichtigkeit vom anhaftenden Chromat durch Waschen befreit werden.

Die Analyse zeigte, daß die Krystalle wasserfreies Palladosammoniumchlorid darstellten, welches vielfach auf anderem Wege erhalten und von BERZELIUS, MÜLLER, LAMPADIUS untersucht ist.

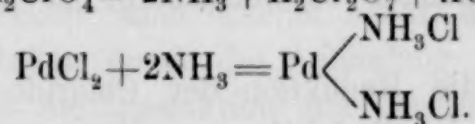
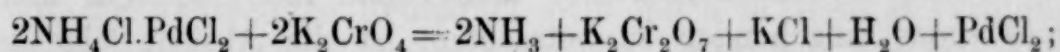
0.1487 g der über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrockneten Krystalle hinterließen beim Glühen 0.0749 g Palladium.

0.3655 g, auf gleiche Weise getrocknet, lieferten bei der Destillation mit überschüssiger Natronlauge 0.06035 g  $\text{NH}_3$ .

In Prozenten ausgedrückt, ergibt sich:

Berechnet für	Gefunden:
$[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}]\text{Cl}_2$ :	
$\text{NH}_3$ 16.09 %	16.51 %
Pd 50.31 %	50.37 %

Das Kaliumchromat entwickelt beim Kochen mit Chlorammonium unter Bildung von Chlorkalium und Kaliumdichromat freies Ammoniak. Darauf beruht höchst wahrscheinlich auch in diesem Falle die Bildung des Palladosammoniumchlorids, indem das Monochromat mit dem Chlorammonium des Palladodoppelsalzes in Reaktion tritt. Das freiwerdende Ammoniak wirkt dann auf das Palladiumchlorür, und der Vorgang läßt sich durch folgende Gleichungen erklären:



Die Darstellung des Palladosammoniumchlorids auf obigem Wege ist neu und theoretisch interessant. In analytischer Hinsicht weist sie darauf hin, daß bei der im vorausgehenden Kapitel beschriebenen Fällung des Palladiums durch Kaliummonochromat keine Ammoniak-salze zugegen sein dürfen, und daß man eventuell vorhandenes Ammoniak zuvor durch Erhitzen mit Alkali austreiben muß.

Zum Schlusse erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. GERHARD KRÜSS meinen besten Dank für den bei der Ausführung dieser Arbeit mir zu teil gewordenen Rat und Beistand auszusprechen.

*Chemisches Laboratorium d. Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.*

wird nun entweder bis zum Erkalten stehen gelassen, oder rasch abgekühlt, wobei sich die Krystalle ausscheiden.

Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich und können mit Leichtigkeit vom anhaftenden Chromat durch Waschen befreit werden.

Die Analyse zeigte, daß die Krystalle wasserfreies Palladosammoniumchlorid darstellten, welches vielfach auf anderem Wege erhalten und von BERZELIUS, MÜLLER, LAMPADIUS untersucht ist.

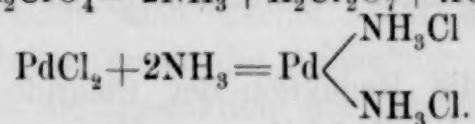
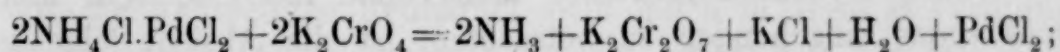
0.1487 g der über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrockneten Krystalle hinterließen beim Glühen 0.0749 g Palladium.

0.3655 g, auf gleiche Weise getrocknet, lieferten bei der Destillation mit überschüssiger Natronlauge 0.06035 g  $\text{NH}_3$ .

In Prozenten ausgedrückt, ergibt sich:

Berechnet für	Gefunden:
$[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}]\text{Cl}_2$ :	
$\text{NH}_3$ 16.09 %	16.51 %
Pd 50.31 %	50.37 %

Das Kaliumchromat entwickelt beim Kochen mit Chlorammonium unter Bildung von Chlorkalium und Kaliumdichromat freies Ammoniak. Darauf beruht höchst wahrscheinlich auch in diesem Falle die Bildung des Palladosammoniumchlorids, indem das Monochromat mit dem Chlorammonium des Palladodoppelsalzes in Reaktion tritt. Das freiwerdende Ammoniak wirkt dann auf das Palladiumchlorür, und der Vorgang läßt sich durch folgende Gleichungen erklären:



Die Darstellung des Palladosammoniumchlorids auf obigem Wege ist neu und theoretisch interessant. In analytischer Hinsicht weist sie darauf hin, daß bei der im vorausgehenden Kapitel beschriebenen Fällung des Palladiums durch Kaliummonochromat keine Ammoniaksalze zugegen sein dürfen, und daß man eventuell vorhandenes Ammoniak zuvor durch Erhitzen mit Alkali austreiben muß.

Zum Schlusse erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. GERHARD KRÜSS meinen besten Dank für den bei der Ausführung dieser Arbeit mir zu teil gewordenen Rat und Beistand auszusprechen.

*Chemisches Laboratorium d. Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.*

## Über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur.

Von

W. SPRING.

Dafs die Chloride der schweren Metalle<sup>1</sup> in der Wärme durch Wasserstoff reduziert werden, ist eine längst bekannte Thatsache. Schon im Jahre 1844 empfiehlt PÉLIGOT<sup>2</sup> die Reduktion jener Verbindungen zur Darstellung reiner Metalle, da man, wie DUMAS<sup>3</sup> bemerkt, die Chloride, ihrer Krystallisationsfähigkeit halber, reiner erhalten kann, als die Oxyde, die gewöhnlich durch Fällung dargestellt werden und infolgedessen viele Verunreinigungen einschliessen. Auch lassen sich, nach BERZELIUS,<sup>4</sup> manche Chloride leichter als die entsprechenden Oxyde reduzieren. PÉLIGOT macht auch in einer Notiz die Bemerkung, dafs die durch Reduktion der Chloride von Eisen, Nickel und Kobalt erhaltenen Metalle sich im krystallinischen Zustande befinden. Dennoch ist, meiner Ansicht nach, die Aufmerksamkeit nicht genügend auf ein interessantes Faktum gelenkt worden, nämlich dafs die Reduktion der flüchtigen Chloride von derjenigen der Oxyde insofern verschieden ist, dafs die Natur der reduzierten Metalle eine andere ist, was ja für das Studium der physikalischen Eigenschaften der Metalle und zur Erläuterung des betreffenden Reduktionsprozesses nicht ohne Interesse sein mufs. Jenes etwas eingehender zu betrachten, ist die Absicht folgender Zeilen.

Inwiefern ist die Reduktion der Chloride von der der Oxyde verschieden? Bei der Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff erhält man, wenn die Temperatur die des Schmelzpunktes des Metalles nicht erreicht hat, das Kupfer als feines Pulver von lockerer Beschaffenheit und niemals als dichte glänzende Masse, wie man es durch Schmelzen darstellen kann. Ganz anders verhält es sich bei

---

<sup>1</sup> Und auch die der leichten Metalle. Ich habe selbst, wie man sich vielleicht erinnern wird, durch Einwirkung von Wasserstoff in der Rotglut auf ein im Platinschiffchen geschmolzenes Kaliumchlorid eine Legierung von Kalium und Platin dargestellt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 324 (1885).)

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 19, 670.

<sup>3</sup> " " " 671.

<sup>4</sup> BERZELIUS *Jahresber.* (1844) 136.

## Über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur.

Von

W. SPRING.

Dafs die Chloride der schweren Metalle<sup>1</sup> in der Wärme durch Wasserstoff reduziert werden, ist eine längst bekannte Thatsache. Schon im Jahre 1844 empfiehlt PÉLIGOT<sup>2</sup> die Reduktion jener Verbindungen zur Darstellung reiner Metalle, da man, wie DUMAS<sup>3</sup> bemerkt, die Chloride, ihrer Krystallisationsfähigkeit halber, reiner erhalten kann, als die Oxyde, die gewöhnlich durch Fällung dargestellt werden und infolgedessen viele Verunreinigungen einschliessen. Auch lassen sich, nach BERZELIUS,<sup>4</sup> manche Chloride leichter als die entsprechenden Oxyde reduzieren. PÉLIGOT macht auch in einer Notiz die Bemerkung, dafs die durch Reduktion der Chloride von Eisen, Nickel und Kobalt erhaltenen Metalle sich im krystallinischen Zustande befinden. Dennoch ist, meiner Ansicht nach, die Aufmerksamkeit nicht genügend auf ein interessantes Faktum gelenkt worden, nämlich dafs die Reduktion der flüchtigen Chloride von derjenigen der Oxyde insofern verschieden ist, dafs die Natur der reduzierten Metalle eine andere ist, was ja für das Studium der physikalischen Eigenschaften der Metalle und zur Erläuterung des betreffenden Reduktionsprozesses nicht ohne Interesse sein mufs. Jenes etwas eingehender zu betrachten, ist die Absicht folgender Zeilen.

Inwiefern ist die Reduktion der Chloride von der der Oxyde verschieden? Bei der Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff erhält man, wenn die Temperatur die des Schmelzpunktes des Metalles nicht erreicht hat, das Kupfer als feines Pulver von lockerer Beschaffenheit und niemals als dichte glänzende Masse, wie man es durch Schmelzen darstellen kann. Ganz anders verhält es sich bei

---

<sup>1</sup> Und auch die der leichten Metalle. Ich habe selbst, wie man sich vielleicht erinnern wird, durch Einwirkung von Wasserstoff in der Rotglut auf ein im Platinschiffchen geschmolzenes Kaliumchlorid eine Legierung von Kalium und Platin dargestellt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 324 (1885).)

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 19, 670.

<sup>3</sup> " " " 671.

<sup>4</sup> BERZELIUS *Jahresber.* (1844) 136.

der Reduktion des Kupferchlorids, wenn man Sorge trägt, daß das Wasserstoffgas im geringen Überschuss über das in einem schwer-schmelzbaren Rohre vorhandene und durch Wärme sich im Verflüchtigungszustande befindende Salz geleitet wird. Unter diesen Umständen lagert sich das Kupfer an die Wände des Rohres, da, wo die Reduktion stattfindet, und auch etwas weiter als reiner Metallspiegel an. Wird die Reduktion längere Zeit durchgeführt, so ist der metallische Ansatz so dicht und fest, daß man ihn aus dem Glasrohr, in Form eines wirklichen Kupferrohres von großer Widerstandsfähigkeit herausziehen kann. Ich habe auf diese Weise Kupferbleche, die über 120 g wogen, erhalten.

Sehr lehrreich ist die mikroskopische Untersuchung des metallischen Ansatzes. Zu diesem Zweck darf selbstverständlich jener Ansatz kein dicker sein. Die Reduktion wird unterbrochen, sobald sich eine dünne Schicht an den Wänden des Rohres abgesetzt hat. Man erkennt sehr leicht unter dem Mikroskop, daß jene Schicht aus würfelförmigen, oder oktaedrischen, in der Richtung ihrer krystallographischen Axe zusammenhängenden Krystallen besteht, so daß man das Metall, wenn die Schicht nicht allzudicht ist, für durchsichtig halten könnte.

In einer dieser dünnen Schichten bildeten die Krystalle feine symmetrische, geordnete Linien, so daß das Ganze das haarförmige Gefüge wie mehrere gediegene Metalle besaß.

Sobald die Kupferschicht etwas dichter ist, bekommt sie an der Seite, die während der Reduktion nicht mit dem Glase in Berührung war, ein mattes Aussehen; man erkennt leicht, daß der Mangel an Glanz an solchen Stellen durch die Anhäufung der Krystalle verursacht wird. Wird die Reduktion bei bestimmter Temperatur durchgeführt, so daß die Menge des verflüchtigten Chlorids nur eine geringe war, so erhielt ich einen Ansatz von haarförmigem Kupfer, der dem haarförmigen Metalle von Cornomxilles sehr ähnlich war. Diese Kupferhaare haben einen polygonalen Schnitt, und man erkennt unter dem Mikroskop, daß sie aus Krystallen, in der Richtung derselben Axe aneinander gelagert, bestehen.

Diese Thatsachen haben wohl für den Mineralogen gewisses Interesse, denn die Bildung von gediegenem Kupfer könnte einem ähnlichen Prozess wie der oben beschriebene ihren Ursprung verdanken.

Die Chloride anderer schwerer Metalle verhalten sich wie das Kupferchlorid. Eisenchlorid und Chlorür geben gute Resultate,

der Reduktion des Kupferchlorids, wenn man Sorge trägt, daß das Wasserstoffgas im geringen Überschufs über das in einem schwer-schmelzbaren Rohre vorhandene und durch Wärme sich im Verflüchtigungszustande befindende Salz geleitet wird. Unter diesen Umständen lagert sich das Kupfer an die Wände des Rohres, da, wo die Reduktion stattfindet, und auch etwas weiter als reiner Metallspiegel an. Wird die Reduktion längere Zeit durchgeführt, so ist der metallische Ansatz so dicht und fest, daß man ihn aus dem Glasrohr, in Form eines wirklichen Kupferrohres von großer Widerstandsfähigkeit herausziehen kann. Ich habe auf diese Weise Kupferbleche, die über 120 g wogen, erhalten.

Sehr lehrreich ist die mikroskopische Untersuchung des metallischen Ansatzes. Zu diesem Zweck darf selbstverständlich jener Ansatz kein dicker sein. Die Reduktion wird unterbrochen, sobald sich eine dünne Schicht an den Wänden des Rohres abgesetzt hat. Man erkennt sehr leicht unter dem Mikroskop, daß jene Schicht aus würfelförmigen, oder oktaedrischen, in der Richtung ihrer krystallographischen Axe zusammenhängenden Krystallen besteht, so daß man das Metall, wenn die Schicht nicht allzudicht ist, für durchsichtig halten könnte.

In einer dieser dünnen Schichten bildeten die Krystalle feine symmetrische, geordnete Linien, so daß das Ganze das haarförmige Gefüge wie mehrere gediegene Metalle besaß.

Sobald die Kupferschicht etwas dichter ist, bekommt sie an der Seite, die während der Reduktion nicht mit dem Glase in Berührung war, ein mattes Aussehen; man erkennt leicht, daß der Mangel an Glanz an solchen Stellen durch die Anhäufung der Krystalle verursacht wird. Wird die Reduktion bei bestimmter Temperatur durchgeführt, so daß die Menge des verflüchtigten Chlorids nur eine geringe war, so erhielt ich einen Ansatz von haarförmigem Kupfer, der dem haarförmigen Metalle von Cornomxilles sehr ähnlich war. Diese Kupferhaare haben einen polygonalen Schnitt, und man erkennt unter dem Mikroskop, daß sie aus Krystallen, in der Richtung derselben Axe aneinander gelagert, bestehen.

Diese Thatsachen haben wohl für den Mineralogen gewisses Interesse, denn die Bildung von gediegenem Kupfer könnte einem ähnlichen Prozess wie der oben beschriebene ihren Ursprung verdanken.

Die Chloride anderer schwerer Metalle verhalten sich wie das Kupferchlorid. Eisenchlorid und Chlorür geben gute Resultate,

nur ist die Reduktion schwerer durchzuführen. Ich erhielt eiserne Kugeln, indem ich die Reduktion in einem aus schwerschmelzbarem Glase bestehenden Kugelrohr ausführte, das Rohr zerbrach und den Inhalt vollständig herausbrachte. Auch in diesem Falle setzt sich das Metall als feine krystallinische Schicht an die Wände des Rohres, die allmählich durch Anlagern von neuen Schichten dichter wird.

Um mich von der Reinheit des Eisens zu überzeugen, habe ich dasselbe in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Es bildet sich nur Eisenoxyd und keine Spur Wasser, was natürlich das Entstehen einer Wasserstoff- oder hydrochloren Verbindung ausschließt.

Die Chloride anderer schwerer Metalle, des Kobalts, Nickels, Chroms, Urans, Wolframs und des Silbers wurden ebenfalls der Reduktion im Wasserstoffstrom unterworfen. Es ergaben sich folgende Resultate.

Das Chlorsilber, welches bei einer niedrigeren Temperatur, als die, bei welcher es sich verflüchtigt, reduziert wurde, lieferte keinen Metallspiegel, sondern eine krystallinische aufgeblasene Masse, deren Höhlungen auf der inneren Fläche mit gut ausgebildeten Krystallen besetzt war. Das Ganze hatte den Anschein, als ob das Chlorsilber verflüchtigt war, aber die Dämpfe nicht vom Platze getragen wurden. Die Reduktion der Kobalt- und Nickelchlorüre verläuft in ähnlicher Weise, wie die des Eisenchlorides. Da die Salze verflüchtigt waren, lagerte sich an das Glas eine glänzende, leicht abnehmbare krystallinische Metallschicht. War das Salz nicht verflüchtigt, so erhielt man die reduzierten Metalle nur als Pulver, aber dennoch krystallinisch.

Bei den Chloriden der anderen Elemente verläuft die Reduktion nicht so schön, insofern man das Metall aus dem Rohr nicht zusammenhängend herausnehmen kann. Es bildet sich aber auch hier ein metallischer Spiegel, was schon WÖHLER<sup>1</sup> für das Wolfram und das Molybdän, BERZELIUS<sup>2</sup> und FREMY<sup>3</sup> für das Chrom beobachtet haben.

Ich gehe nun zur Hauptfrage dieser Notiz über: Wie läßt sich die Bildung der festen krystallinischen Metallschichten am besten erklären?

---

<sup>1</sup> *Ann. d. Chem.* **95**, 255.

<sup>2</sup> *BERZELIUS Jahresber.* (1844) 136.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **44**, 633.

nur ist die Reduktion schwerer durchzuführen. Ich erhielt eiserne Kugeln, indem ich die Reduktion in einem aus schwerschmelzbarem Glase bestehenden Kugelrohr ausführte, das Rohr zerbrach und den Inhalt vollständig herausbrachte. Auch in diesem Falle setzt sich das Metall als feine krystallinische Schicht an die Wände des Rohres, die allmählich durch Anlagern von neuen Schichten dichter wird.

Um mich von der Reinheit des Eisens zu überzeugen, habe ich dasselbe in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Es bildet sich nur Eisenoxyd und keine Spur Wasser, was natürlich das Entstehen einer Wasserstoff- oder hydrochloren Verbindung ausschließt.

Die Chloride anderer schwerer Metalle, des Kobalts, Nickels, Chroms, Urans, Wolframs und des Silbers wurden ebenfalls der Reduktion im Wasserstoffstrom unterworfen. Es ergaben sich folgende Resultate.

Das Chlorsilber, welches bei einer niedrigeren Temperatur, als die, bei welcher es sich verflüchtigt, reduziert wurde, lieferte keinen Metallspiegel, sondern eine krystallinische aufgeblasene Masse, deren Höhlungen auf der inneren Fläche mit gut ausgebildeten Krystallen besetzt war. Das Ganze hatte den Anschein, als ob das Chlorsilber verflüchtigt war, aber die Dämpfe nicht vom Platze getragen wurden. Die Reduktion der Kobalt- und Nickelchlorüre verläuft in ähnlicher Weise, wie die des Eisenchlorides. Da die Salze verflüchtigt waren, lagerte sich an das Glas eine glänzende, leicht abnehmbare krystallinische Metallschicht. War das Salz nicht verflüchtigt, so erhielt man die reduzierten Metalle nur als Pulver, aber dennoch krystallinisch.

Bei den Chloriden der anderen Elemente verläuft die Reduktion nicht so schön, insofern man das Metall aus dem Rohr nicht zusammenhängend herausnehmen kann. Es bildet sich aber auch hier ein metallischer Spiegel, was schon WÖHLER<sup>1</sup> für das Wolfram und das Molybdän, BERZELIUS<sup>2</sup> und FREMY<sup>3</sup> für das Chrom beobachtet haben.

Ich gehe nun zur Hauptfrage dieser Notiz über: Wie läßt sich die Bildung der festen krystallinischen Metallschichten am besten erklären?

---

<sup>1</sup> *Ann. d. Chem.* **95**, 255.

<sup>2</sup> *BERZELIUS Jahresber.* (1844) 136.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **44**, 633.

Aus den Versuchen geht hervor, daß jene krystallinischen Schichten sich nur da bilden, wo die Chloride der Metalle in Dampfform übergeführt waren, was, meiner Ansicht nach, zu dem Schlusse führt, daß die krystallinischen Anlagerungen deshalb entstehen, weil die Metalle selbst, nachdem der Wasserstoff das Chlor des Chlorids vertrieben hat, sich einige Zeit in Dampfform befinden.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf die Oxyde, welche ja aus einer festen und nicht dampfförmigen Masse bestehen, findet die Reduktion so statt, daß die gebildeten Metallpartikelchen am Orte ihrer Reduktion verbleiben und sich nicht zu einer festen Schicht aneinander lagern.

Nun sind aber die Metalle bei einer viel höheren Temperatur flüchtig als diejenige, welche zur Reduktion der Chloride notwendig ist; man muß also voraussetzen, daß die Metalle sich in einem besondern Zustande befinden, ebenso wie man es bei den Lösungen von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd in ihren resp. Chloriden annehmen muß. Entfernt man die Chloride des Eisens und Aluminiums durch Dialyse, so verbleiben die Oxyde in demselben Zustande, und man hat es mit kolloidalen Lösungen zu thun.

Ebenso behält das aus dampfförmigem Eisenchlorid durch Wasserstoff reduzierte Metall, einige Zeit die Dampfform, und man hat es also mit einem, im Vergleich mit dem eigentlichen Dampf, „allotropischen (?)“ Zustande zu thun. Das Metall wäre dann in atomistischem und nicht molekularem Zustande, wie dieses ja bei den freien Ionen in den Lösungen der Fall ist.

Durch die Kondensation der metallischen Dämpfe entstehen Krystalle, die man als ein wirkliches Sublimationsprodukt betrachten kann, da sie sich bei einer Temperatur tief unter derjenigen des Schmelzpunktes bilden.

Vor einigen Monaten veröffentlichte Herr SCHÜTZENBERGER in den *Compt. rend.* **113**, 15 eine kurze Abhandlung über die Verflüchtigung des Nickels unter dem Einflusse des Chlorwasserstoffes und schreibt jene Thatsache der Bildung eines Nickelhydrochlorids zu ( $\text{NiHCl}$ ). Es ist möglich, daß auch solche Verbindungen für das Eisen, Kupfer etc. bestehen und dieselben auch bei der Reduktion der Chloride anwesend sein können. Sie bringen aber ebensowenig eine Erklärung für die Bildung der krystallinischen Metallschichten bei der vollständigen Reduktion der Chloride, als für die Flüchtigkeit der Chloride selbst.

Aus den Versuchen geht hervor, daß jene krystallinischen Schichten sich nur da bilden, wo die Chloride der Metalle in Dampfform übergeführt waren, was, meiner Ansicht nach, zu dem Schlusse führt, daß die krystallinischen Anlagerungen deshalb entstehen, weil die Metalle selbst, nachdem der Wasserstoff das Chlor des Chlorids vertrieben hat, sich einige Zeit in Dampfform befinden.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf die Oxyde, welche ja aus einer festen und nicht dampfförmigen Masse bestehen, findet die Reduktion so statt, daß die gebildeten Metallpartikelchen am Orte ihrer Reduktion verbleiben und sich nicht zu einer festen Schicht aneinander lagern.

Nun sind aber die Metalle bei einer viel höheren Temperatur flüchtig als diejenige, welche zur Reduktion der Chloride notwendig ist; man muß also voraussetzen, daß die Metalle sich in einem besondern Zustande befinden, ebenso wie man es bei den Lösungen von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd in ihren resp. Chloriden annehmen muß. Entfernt man die Chloride des Eisens und Aluminiums durch Dialyse, so verbleiben die Oxyde in demselben Zustande, und man hat es mit kolloidalen Lösungen zu thun.

Ebenso behält das aus dampfförmigem Eisenchlorid durch Wasserstoff reduzierte Metall, einige Zeit die Dampfform, und man hat es also mit einem, im Vergleich mit dem eigentlichen Dampf, „allotropischen (?)“ Zustande zu thun. Das Metall wäre dann in atomistischem und nicht molekularem Zustande, wie dieses ja bei den freien Ionen in den Lösungen der Fall ist.

Durch die Kondensation der metallischen Dämpfe entstehen Krystalle, die man als ein wirkliches Sublimationsprodukt betrachten kann, da sie sich bei einer Temperatur tief unter derjenigen des Schmelzpunktes bilden.

Vor einigen Monaten veröffentlichte Herr SCHÜTZENBERGER in den *Compt. rend.* **113**, 15 eine kurze Abhandlung über die Verflüchtigung des Nickels unter dem Einflusse des Chlorwasserstoffes und schreibt jene Thatsache der Bildung eines Nickelhydrochlorids zu ( $\text{NiHCl}$ ). Es ist möglich, daß auch solche Verbindungen für das Eisen, Kupfer etc. bestehen und dieselben auch bei der Reduktion der Chloride anwesend sein können. Sie bringen aber ebensowenig eine Erklärung für die Bildung der krystallinischen Metallschichten bei der vollständigen Reduktion der Chloride, als für die Flüchtigkeit der Chloride selbst.

Zwischen dem Moment, in welchem das Nickelhydrochlorür sich in Ni und HCl zerlegt, und demjenigen, in dem das Nickel krystallinisch wird, muß sich das Metall vorübergehend in Dampfform befinden, denn die Metallschicht setzt sich nur an die Wandfläche des Rohres ab. Auch bildet sich kein metallischer Niederschlag, wie es der Fall sein würde, wenn das Metall sich nicht eine kurze Zeit im Dampfzustande bewegen würde.

Ich erlaube mir noch einen Versuch zu erwähnen, der für die Möglichkeit des Gas- und auch des flüssigen Zustandes der Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte der Metalle liegenden Temperatur spricht, und den Herr COLON<sup>1</sup> auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat:

Silber, Platin und Goldblättchen wurden in zugeschmolzenen Röhren mit einer konzentrierten Chlorwasserstofflösung auf 150° erhitzt. Die Metalle wurden aufgelöst und die betreffenden Chloride durch den aus den Metallen selbst und HCl entstehenden Wasserstoff reduziert; sie verwandelten sich in mikroskopische Krystalle, die sich an den Wänden der Röhren anlagerten. Man darf wohl annehmen, daß bei diesem Versuche selbst das Platin sich während einiger Zeit in flüssigen Zustande befindet, um alsdann in die krystallinische Form überzugehen.

Jene Betrachtungen, sowie der Gebrauch, den man von den oben beschriebenen Metallplatten zum Studium der physikalischen Eigenschaften der Metalle machen kann, haben mich bestimmt, vorstehende Zeilen, obschon manches darin bekannt ist, zu veröffentlichen.

Schließlich spreche ich Herrn OLIVIER für die Ausführung genannter Versuche meinen besten Dank aus.

*Lüttich, chemisches Institut, im Januar 1892.*

---

<sup>1</sup> *Ann. soc. geolog. Belg.* **17**, 80 (1890).

Zwischen dem Moment, in welchem das Nickelhydrochlorür sich in Ni und HCl zerlegt, und demjenigen, in dem das Nickel krystallinisch wird, muß sich das Metall vorübergehend in Dampfform befinden, denn die Metallschicht setzt sich nur an die Wandfläche des Rohres ab. Auch bildet sich kein metallischer Niederschlag, wie es der Fall sein würde, wenn das Metall sich nicht eine kurze Zeit im Dampfzustande bewegen würde.

Ich erlaube mir noch einen Versuch zu erwähnen, der für die Möglichkeit des Gas- und auch des flüssigen Zustandes der Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte der Metalle liegenden Temperatur spricht, und den Herr COLON<sup>1</sup> auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat:

Silber, Platin und Goldblättchen wurden in zugeschmolzenen Röhren mit einer konzentrierten Chlorwasserstofflösung auf 150° erhitzt. Die Metalle wurden aufgelöst und die betreffenden Chloride durch den aus den Metallen selbst und HCl entstehenden Wasserstoff reduziert; sie verwandelten sich in mikroskopische Krystalle, die sich an den Wänden der Röhren anlagerten. Man darf wohl annehmen, daß bei diesem Versuche selbst das Platin sich während einiger Zeit in flüssigen Zustande befindet, um alsdann in die krystallinische Form überzugehen.

Jene Betrachtungen, sowie der Gebrauch, den man von den oben beschriebenen Metallplatten zum Studium der physikalischen Eigenschaften der Metalle machen kann, haben mich bestimmt, vorstehende Zeilen, obschon manches darin bekannt ist, zu veröffentlichen.

Schließlich spreche ich Herrn OLIVIER für die Ausführung genannter Versuche meinen besten Dank aus.

*Lüttich, chemisches Institut, im Januar 1892.*

---

<sup>1</sup> *Ann. soc. geolog. Belg.* **17**, 80 (1890).

## Zur direkten quantitativen Trennung von Chlor, Brom und Jod.

### Nachträgliche Mitteilung.

Von

P. JANNASCH und K. ASCHOFF.

In der ersten Publikation unserer Arbeit, die Trennung der drei Halogene betreffend,<sup>1</sup> gaben wir an, daß sich bei der Bestimmung des Broms noch kleine Fehler zeigten, und sprachen hierbei die Vermutung aus, daß dieselben wohl von der Verwendung einer nicht genügend reinen Essigsäure herrührten. In der That erzielten wir bei Anwendung eines chemisch reinen Präparates vollkommen genaue Resultate. Wir führten die Versuche ganz in der früher beschriebenen Weise aus, erhitzen aber jetzt den die Chlorid- und Bromidsalzlösung enthaltenden Kolben vom Beginn der Destillation an gleichzeitig mittelst einer zollhohen Flamme, während ein kräftiger Dampfstrom durch den Apparat geleitet wurde, um so das Brom möglichst schnell auszutreiben. Als Absorptionsgefäß diente uns eine hohe, ca. 500 Kubikcentimeter fassende Cylinderflasche, die mittelst eines großen Kautschukstopfens verschlossen war und gut gekühlt wurde, während ein Erlenmeyer als zweite Vorlage fungierte, welcher auch passend durch eine PÉLIGOTSche Röhre etc. ersetzt werden kann. Die Destillation dauerte  $\frac{5}{4}$  Stunden. Ferner erwies es sich als vorteilhaft, die Ausfällung des Mangans (vor der Chlorbestimmung) durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxydlösung vorzunehmen und den auf einem geräumigen Filter gesammelten Niederschlag mit einer heißen, ca. 1% Natriumnitratlösung auszuwaschen, um ein geringes Trübedurchlaufen des Niederschlages wirksam zu vermeiden.

### Analysen:

#### I.

Angewandt wurde eine Mischung von Chlornatrium und Bromkalium, enthaltend eine größere Menge Kochsalz (ca. 15 g) und 0.6213 g reines Bromkalium, dessen Bromgehalt durch eine besondere Titration genau ermittelt worden war.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr., Heft II, 144.

## Zur direkten quantitativen Trennung von Chlor, Brom und Jod.

### Nachträgliche Mitteilung.

Von

P. JANNASCH und K. ASCHOFF.

In der ersten Publikation unserer Arbeit, die Trennung der drei Halogene betreffend,<sup>1</sup> gaben wir an, daß sich bei der Bestimmung des Broms noch kleine Fehler zeigten, und sprachen hierbei die Vermutung aus, daß dieselben wohl von der Verwendung einer nicht genügend reinen Essigsäure herrührten. In der That erzielten wir bei Anwendung eines chemisch reinen Präparates vollkommen genaue Resultate. Wir führten die Versuche ganz in der früher beschriebenen Weise aus, erhitzen aber jetzt den die Chlorid- und Bromidsalzlösung enthaltenden Kolben vom Beginn der Destillation an gleichzeitig mittelst einer zollhohen Flamme, während ein kräftiger Dampfstrom durch den Apparat geleitet wurde, um so das Brom möglichst schnell auszutreiben. Als Absorptionsgefäß diente uns eine hohe, ca. 500 Kubikcentimeter fassende Cylinderflasche, die mittelst eines großen Kautschukstopfens verschlossen war und gut gekühlt wurde, während ein Erlenmeyer als zweite Vorlage fungierte, welcher auch passend durch eine PÉLIGOTSche Röhre etc. ersetzt werden kann. Die Destillation dauerte  $\frac{5}{4}$  Stunden. Ferner erwies es sich als vorteilhaft, die Ausfällung des Mangans (vor der Chlorbestimmung) durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxydlösung vorzunehmen und den auf einem geräumigen Filter gesammelten Niederschlag mit einer heißen, ca. 1% Natriumnitratlösung auszuwaschen, um ein geringes Trübedurchlaufen des Niederschlages wirksam zu vermeiden.

### Analysen:

#### I.

Angewandt wurde eine Mischung von Chlornatrium und Bromkalium, enthaltend eine größere Menge Kochsalz (ca. 15 g) und 0.6213 g reines Bromkalium, dessen Bromgehalt durch eine besondere Titration genau ermittelt worden war.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr., Heft II, 144.

Gefunden = 0.9810 g AgBr = 0.6217 KBr = 100.06%.

## II.

Angewandt:  
 NaCl = 1.1085 = 68.45%  
 KBr = 0.5109 = 31.55%  
 1.6194 g = 100.00%

Gefunden:  
 AgCl = 2.7174 g = 1.1080 NaCl = 68.40%  
 AgBr = 0.8069 g = 0.5120 KBr = 31.62%  
 1.6200 g = 100.02%

Nachdem wir so die Genauigkeit unserer Methode bewiesen hatten, versuchten wir, ihre praktische Brauchbarkeit zur Bestimmung des Bromgehaltes der Salzsolen festzustellen, und wählten hierzu wiederum die Kreuznacher Mutterlauge, welche sich durch einen besonders hohen Bromgehalt auszeichnet. Auf den minimalen Jodgehalt des Wassers wurde bei diesem Versuche keine Rücksicht genommen.<sup>1</sup> Wir versetzten 50 Kubikcentimeter der Salzlauge von dem spezifischen Gewichte 1.3095 zuerst mit etwas Natriumacetatlösung und trieben dann nach Zusatz der früher angegebenen Menge von Kaliumpermanganat und Essigsäure das Brom in bekannter Weise aus.

## Resultat:

Wir erhielten = 0.9541 g AgBr = 0.4680 g MgBr<sub>2</sub> = 0.714%.

### I.

Brommagnesiumgehalt der Kreuznacher Mutterlauge nach früheren Bestimmungen:

BUNSEN .....	0.532%	MgBr <sub>2</sub>
MOHR 1854 .....	0.767%	"
POLSTORF 1852.....	0.688%	"
FEHLING.....	0.615%	"
H. ASCHOFF.....	0.765%	"

### II.

JANNASCH u. K. ASCHOFF 0.714%BgBr<sub>2</sub>

Mehrere im Winter 1891/92 von dem einen von uns nach den bisher gebräuchlichen indirekten Bestimmungsmethoden ausgeführte Analysen ergaben durchschnittlich:

K. ASCHOFF ..... 0.640% MgBr<sub>2</sub>.

Auch hier lieferte das Destillirverfahren, wie aus vorstehender Zusammenstellung zu ersehen ist, sehr zufriedenstellende Werte, und läßt sich gerade für den obigen Zweck unsere direkte Bestimmungsmethode als eine genaue und rasch zum Ziele führende besonders empfehlen.

Zum Schlusse wollen wir nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß E. BERGLUND in Gothenburg bereits früher ähnliche Versuche zur Bestimmung des Broms angestellt hat, indem er dasselbe durch ein Gemisch von Kaliumbisulfat und Kaliumpermanganat in Freiheit

<sup>1</sup> Vergl. hierüber unsere erste Abhandlung Heft II dieser Zeitschrift.

Gefunden = 0.9810 g AgBr = 0.6217 KBr = 100.06%.

## II.

Angewandt:  
 NaCl = 1.1085 = 68.45%  
 KBr = 0.5109 = 31.55%  
 1.6194 g = 100.00%

Gefunden:  
 AgCl = 2.7174 g = 1.1080 NaCl = 68.40%  
 AgBr = 0.8069 g = 0.5120 KBr = 31.62%  
 1.6200 g = 100.02%

Nachdem wir so die Genauigkeit unserer Methode bewiesen hatten, versuchten wir, ihre praktische Brauchbarkeit zur Bestimmung des Bromgehaltes der Salzsolen festzustellen, und wählten hierzu wiederum die Kreuznacher Mutterlauge, welche sich durch einen besonders hohen Bromgehalt auszeichnet. Auf den minimalen Jodgehalt des Wassers wurde bei diesem Versuche keine Rücksicht genommen.<sup>1</sup> Wir versetzten 50 Kubikcentimeter der Salzlauge von dem spezifischen Gewichte 1.3095 zuerst mit etwas Natriumacetatlösung und trieben dann nach Zusatz der früher angegebenen Menge von Kaliumpermanganat und Essigsäure das Brom in bekannter Weise aus.

## Resultat:

Wir erhielten = 0.9541 g AgBr = 0.4680 g MgBr<sub>2</sub> = 0.714%.

### I.

Brommagnesiumgehalt der Kreuznacher Mutterlauge nach früheren Bestimmungen:

BUNSEN .....	0.532%	MgBr <sub>2</sub>
MOHR 1854 .....	0.767%	"
POLSTORF 1852.....	0.688%	"
FEHLING.....	0.615%	"
H. ASCHOFF.....	0.765%	"

### II.

JANNASCH u. K. ASCHOFF 0.714%BgBr<sub>2</sub>

Mehrere im Winter 1891/92 von dem einen von uns nach den bisher gebräuchlichen indirekten Bestimmungsmethoden ausgeführte Analysen ergaben durchschnittlich:  
 K. ASCHOFF ..... 0.640% MgBr<sub>2</sub>.

Auch hier lieferte das Destillirverfahren, wie aus vorstehender Zusammenstellung zu ersehen ist, sehr zufriedenstellende Werte, und läßt sich gerade für den obigen Zweck unsere direkte Bestimmungsmethode als eine genaue und rasch zum Ziele führende besonders empfehlen.

Zum Schlusse wollen wir nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß E. BERGLUND in Gothenburg bereits früher ähnliche Versuche zur Bestimmung des Broms angestellt hat, indem er dasselbe durch ein Gemisch von Kaliumbisulfat und Kaliumpermanganat in Freiheit

<sup>1</sup> Vergl. hierüber unsere erste Abhandlung Heft II dieser Zeitschrift.

setzte und in der Kälte (in der Wärme wird gleichzeitig Chlor freigemacht) durch ein mehrstündiges Durchleiten eines Luftstromes aus der Lösung entfernte, um es darauf in Natronlauge aufzufangen u. s. f. Die Einzelheiten der BERGLUNDSchen Methode vergleiche FRESSENIUS, *Zeitschr. anal. Chem.* **24**, 184. Vergleiche ferner VORTMANNs indirekte Methode der Bestimmung von Chlor und Brom durch Austreiben des letzteren mit Bleisuperoxyd bei Gegenwart freier Essigsäure, daselbst **25**, 172.

*Heidelberg, Universitätslaboratorium.*

setzte und in der Kälte (in der Wärme wird gleichzeitig Chlor freigemacht) durch ein mehrstündiges Durchleiten eines Luftstromes aus der Lösung entfernte, um es darauf in Natronlauge aufzufangen u. s. f. Die Einzelheiten der BERGLUNDSchen Methode vergleiche FRESSENIUS, *Zeitschr. anal. Chem.* **24**, 184. Vergleiche ferner VORTMANNS indirekte Methode der Bestimmung von Chlor und Brom durch Austreiben des letzteren mit Bleisuperoxyd bei Gegenwart freier Essigsäure, daselbst **25**, 172.

*Heidelberg, Universitätslaboratorium.*

## Über die quantitative Trennung von Jod und Chlor auf dem Wege direkter Fällung durch Thalliumsulfatlösung.

Von

P. JANNASCH und K. ASCHOFF.

Eine bewährte gewichtsanalytische Trennung von Jod und Chlor, sowie von Jod und Brom besitzen wir bereits in Ausscheidung des Jodes als Palladiumjodür,<sup>1</sup> und außerdem haben schon vor längerer Zeit HÜBNER, SPEZIA und FRERICHS eine zum Teil gewichts-, zum Teil maßanalytische Bestimmung von Jod neben Chlor (oder Brom) mitgeteilt, welche auf der Schwerlöslichkeit und der gelben Farbe des Thalliumjodürs etc. beruht.<sup>2</sup>

Unsere im Nachstehenden beschriebene Trennungsmethode von Jod und Chlor durch Thalliumsulfat ist eine rein gewichtsanalytische und hat zur Grundlage die absolute Unlöslichkeit des Thalliumjodürs in kaltem, alkoholischem Wasser,<sup>3</sup> auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammonsalzen und anderen Verbindungen, in deren Lösungen unter diesen Verhältnissen das Thalliumchlorür gelöst bleibt.

Als Ausgangspunkte dienten uns die folgenden, durch besondere Versuche ermittelten Thatsachen: Während Thalliumchlorür in Wasser selbst relativ wenig löslich ist, erhöht der Zusatz einer Reihe von Salzen die Löslichkeit derselben um ein Bedeutendes. So fanden wir z. B., daß es von einer Lösung von Ammonsulfat sehr leicht aufgenommen wird, wogegen sich Thalliumjodür in einer solchen viel unlöslicher zeigt.<sup>4</sup> Immerhin erweist sich aber das Löslichkeitsverhältnis des Letzteren darin als zu hoch, um daraufhin, besonders bei Gegenwart einer nur sehr geringen Jodmenge, eine direkte Trennung von Jod und Chlor gründen zu können. Durch einen passenden Alkoholzusatz gelang es uns schließlich, auf diesem Wege eine vollständig genaue quantitative Trennung der beiden Halogene zu erreichen. Wir verfahren hierbei in der folgenden Weise:

<sup>1</sup> FRESENIUS, *Quantit. An.* 6. Aufl. 1, 658.

<sup>2</sup> *Zeitschr. anal. Chem.*, FRESEN. (1872) 11, 397.

<sup>3</sup> In Wasser allein ist Thalliumjodür, besonders bei Gegenwart von Ammonium- und Natriumsalzen recht merklich löslich.

<sup>4</sup> Zum Teil auch Thalliumbromür. Dieses Verhalten von Jod- und Bromthallium gestattet nebenbei sehr brauchbare und charakteristische qualitative Nachweise von nicht zu kleinen Mengen Brom neben viel Chlor und von geringen Mengen Jod neben Chlor (oder Brom).

## Über die quantitative Trennung von Jod und Chlor auf dem Wege direkter Fällung durch Thalliumsulfatlösung.

Von

P. JANNASCH und K. ASCHOFF.

Eine bewährte gewichtsanalytische Trennung von Jod und Chlor, sowie von Jod und Brom besitzen wir bereits in Ausscheidung des Jodes als Palladiumjodür,<sup>1</sup> und außerdem haben schon vor längerer Zeit HÜBNER, SPEZIA und FRERICHS eine zum Teil gewichts-, zum Teil maßanalytische Bestimmung von Jod neben Chlor (oder Brom) mitgeteilt, welche auf der Schwerlöslichkeit und der gelben Farbe des Thalliumjodürs etc. beruht.<sup>2</sup>

Unsere im Nachstehenden beschriebene Trennungsmethode von Jod und Chlor durch Thalliumsulfat ist eine rein gewichtsanalytische und hat zur Grundlage die absolute Unlöslichkeit des Thalliumjodürs in kaltem, alkoholischem Wasser,<sup>3</sup> auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammonsalzen und anderen Verbindungen, in deren Lösungen unter diesen Verhältnissen das Thalliumchlorür gelöst bleibt.

Als Ausgangspunkte dienten uns die folgenden, durch besondere Versuche ermittelten Thatsachen: Während Thalliumchlorür in Wasser selbst relativ wenig löslich ist, erhöht der Zusatz einer Reihe von Salzen die Löslichkeit derselben um ein Bedeutendes. So fanden wir z. B., daß es von einer Lösung von Ammonsulfat sehr leicht aufgenommen wird, wogegen sich Thalliumjodür in einer solchen viel unlöslicher zeigt.<sup>4</sup> Immerhin erweist sich aber das Löslichkeitsverhältnis des Letzteren darin als zu hoch, um daraufhin, besonders bei Gegenwart einer nur sehr geringen Jodmenge, eine direkte Trennung von Jod und Chlor gründen zu können. Durch einen passenden Alkoholzusatz gelang es uns schließlich, auf diesem Wege eine vollständig genaue quantitative Trennung der beiden Halogene zu erreichen. Wir verfahren hierbei in der folgenden Weise:

<sup>1</sup> FRESENIUS, *Quantit. An.* 6. Aufl. 1, 658.

<sup>2</sup> *Zeitschr. anal. Chem.*, FRESEN. (1872) 11, 397.

<sup>3</sup> In Wasser allein ist Thalliumjodür, besonders bei Gegenwart von Ammonium- und Natriumsalzen recht merklich löslich.

<sup>4</sup> Zum Teil auch Thalliumbromür. Dieses Verhalten von Jod- und Bromthallium gestattet nebenbei sehr brauchbare und charakteristische qualitative Nachweise von nicht zu kleinen Mengen Brom neben viel Chlor und von geringen Mengen Jod neben Chlor (oder Brom).

Cr 0.5 g einer Mischung von Chlornatrium und Jodkalium lösten wir in 40 bis 50 Kubikcentimeter Wasser auf und fügten 50 Kubikcentimeter einer 20% Ammoniumsulfatlösung und 30 Kubikcentimeter Alkohol zu.<sup>1</sup> Darauf wurde soviel von einer 4% Thalliumsulfatlösung zugegeben, bis bei einem Mehrzusatze eine weitere Fällung nicht mehr eintrat. Das gebildete gelbe Thalliumjodür setzte sich beim schwachen Erwärmen der Flüssigkeit bald ab. Nun ließen wir die Fällung zwölf Stunden in der Kälte stehen und sammelten dann unter Benutzung der Saugpumpe den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wuschen ihn zuerst zweimal mit einer aus 5 Teilen Ammoniumsulfat, 70 Teilen Wasser und 30 Teilen Alkohol bestehenden Mischung, zum Schluß mit 30 bis 50% Alkohol aus, trockneten Filter mit Niederschlag bei 100° und wogen. Das Resultat war völlig genau. — Zur Bestimmung des in Lösung gebliebenen Chlors mußte zuerst der Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt werden. Sodann verdünnten wir den Rückstand durch Wasserzusatz auf ca. 300 Kubikcentimeter, erhitzten zum Kochen und fügten 10 Kubikcentimeter konzentrierte Salpetersäure, sowie die zur Fällung nötige Menge Silbernitratlösung zu. Ein Erkalten der Flüssigkeit ist zu vermeiden, um die gleichzeitige Abscheidung von Silbersulfat zu umgehen; daher läßt man die Fällung über der Flamme stehen. Nach einigen Stunden wurde das Chlorsilber heiß abfiltriert, nach dem Auswaschen getrocknet, geschmolzen und gewogen.

### Resultate:

#### I. Analyse:

Angewandt:	
KJ = 0.2154 =	49.51%
NaCl = 0.2197 =	50.49%
0.4351	100.00

Gefunden:	
TIJ = 0.4300 = 0.2160 KJ =	49.64%
AgCl = 0.5366 = 0.2188 NaCl =	50.29%
	99.93

#### II. Analyse:

Angewandt:	
KJ = 0.3309 =	66.39%
NaCl = 0.1675 =	33.61%
0.4984	100.00

Gefunden:	
TIJ = 0.6582 = 0.3305 KJ =	66.31%
AgCl = 0.4120 = 0.1679 NaCl =	33.68%
	99.99

<sup>1</sup> Besondere Versuche lehrten uns, daß die Sulfate von Ammonium, Natrium und Kalium unter den gegebenen, sorgfältigst eingehaltenen Konzentrationsverhältnissen sicher nicht mitgefällt werden.

Cr 0.5 g einer Mischung von Chlornatrium und Jodkalium lösten wir in 40 bis 50 Kubikcentimeter Wasser auf und fügten 50 Kubikcentimeter einer 20% Ammoniumsulfatlösung und 30 Kubikcentimeter Alkohol zu.<sup>1</sup> Darauf wurde soviel von einer 4% Thalliumsulfatlösung zugegeben, bis bei einem Mehrzusatze eine weitere Fällung nicht mehr eintrat. Das gebildete gelbe Thalliumjodür setzte sich beim schwachen Erwärmen der Flüssigkeit bald ab. Nun ließen wir die Fällung zwölf Stunden in der Kälte stehen und sammelten dann unter Benutzung der Saugpumpe den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wuschen ihn zuerst zweimal mit einer aus 5 Teilen Ammoniumsulfat, 70 Teilen Wasser und 30 Teilen Alkohol bestehenden Mischung, zum Schluß mit 30 bis 50% Alkohol aus, trockneten Filter mit Niederschlag bei 100° und wogen. Das Resultat war völlig genau. — Zur Bestimmung des in Lösung gebliebenen Chlors mußte zuerst der Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt werden. Sodann verdünnten wir den Rückstand durch Wasserzusatz auf ca. 300 Kubikcentimeter, erhitzten zum Kochen und fügten 10 Kubikcentimeter konzentrierte Salpetersäure, sowie die zur Fällung nötige Menge Silbernitratlösung zu. Ein Erkalten der Flüssigkeit ist zu vermeiden, um die gleichzeitige Abscheidung von Silbersulfat zu umgehen; daher läßt man die Fällung über der Flamme stehen. Nach einigen Stunden wurde das Chlorsilber heiß abfiltriert, nach dem Auswaschen getrocknet, geschmolzen und gewogen.

### Resultate:

#### I. Analyse:

Angewandt:	
KJ = 0.2154 =	49.51%
NaCl = 0.2197 =	50.49%
0.4351	100.00

Gefunden:	
TIJ = 0.4300 = 0.2160 KJ =	49.64%
AgCl = 0.5366 = 0.2188 NaCl =	50.29%
	99.93

#### II. Analyse:

Angewandt:	
KJ = 0.3309 =	66.39%
NaCl = 0.1675 =	33.61%
0.4984	100.00

Gefunden:	
TIJ = 0.6582 = 0.3305 KJ =	66.31%
AgCl = 0.4120 = 0.1679 NaCl =	33.68%
	99.99

<sup>1</sup> Besondere Versuche lehrten uns, daß die Sulfate von Ammonium, Natrium und Kalium unter den gegebenen, sorgfältigst eingehaltenen Konzentrationsverhältnissen sicher nicht mitgefällt werden.

Nach solchen ausserordentlich günstigen Resultaten lag der Gedanke nahe, Versuche anzustellen, ob nicht auch eine Trennung von Chlor und Brom nach analogen Prinzipien möglich sei. Leider haben sehr zahlreiche Vorproben, welche wir in dieser Richtung anstellten, bis jetzt kein günstiges Ergebnis gehabt. Wir bemühten uns zuerst, die Fällung des Broms nach dem bei Jod angewandten Verfahren zu erreichen; es entsprach aber der erhaltene Niederschlag nur ca. 90% des angewandten Broms, so daß wir beschlossen, an Stelle des Ammoniumsulfates andere Ammonsalze anzuwenden. Wir unternahmen Experimente mit Zusatz von Ammonoxalat, Ammonrhodanat und Ammonacetat, ohne aber das gehoffte Ziel zu erreichen, da insbesondere in den meisten Fällen eine zu große Wassermenge angewandt werden mußte, um jetzt alles Thalliumchlorür in Lösung zu halten, welche alsdann ihrerseits zu stark lösend auf das Thalliumbromür einwirkte. Ebensowenig führte ein Zusatz von Natriumsulfat zu einem befriedigenden Resultate. Da gerade letzteres stark lösende Eigenschaften zeigte, so nahmen wir die Brom-Fällung zuletzt unter Zusatz von Ammonsulfat und Alkohol mittelst einer Thalliumacetatlösung vor, um jede Bildung von Natriumsulfat in der Flüssigkeit auszuschließen, aber auch dieses Mal vergeblich.

Es scheint also eine Trennung von Brom und Chlor auf obigem Wege nicht möglich zu sein, da das Thalliumbromür, mit seinen Eigenschaften zwischen der entsprechenden Chlor- und Jodverbindung immer in der Mitte stehend, in allen Fällen eine zu große Löslichkeit zeigt. Zur Trennung von Chlor und Jod dagegen kann die Thalliumfällungsmethode, deren Ausführung eine sehr einfache und sichere ist, mit bestem Erfolge angewandt werden.

*Universitätslaboratorium, Heidelberg.*

---

Nach solchen ausserordentlich günstigen Resultaten lag der Gedanke nahe, Versuche anzustellen, ob nicht auch eine Trennung von Chlor und Brom nach analogen Prinzipien möglich sei. Leider haben sehr zahlreiche Vorproben, welche wir in dieser Richtung anstellten, bis jetzt kein günstiges Ergebnis gehabt. Wir bemühten uns zuerst, die Fällung des Broms nach dem bei Jod angewandten Verfahren zu erreichen; es entsprach aber der erhaltene Niederschlag nur ca. 90% des angewandten Broms, so dass wir beschlossen, an Stelle des Ammoniumsulfates andere Ammonsalze anzuwenden. Wir unternahmen Experimente mit Zusatz von Ammonoxalat, Ammonrhodanat und Ammonacetat, ohne aber das gehoffte Ziel zu erreichen, da insbesondere in den meisten Fällen eine zu grosse Wassermenge angewandt werden musste, um jetzt alles Thalliumchlorür in Lösung zu halten, welche alsdann ihrerseits zu stark lösend auf das Thalliumbromür einwirkte. Ebensowenig führte ein Zusatz von Natriumsulfat zu einem befriedigenden Resultate. Da gerade letzteres stark lösende Eigenschaften zeigte, so nahmen wir die Brom-Fällung zuletzt unter Zusatz von Ammonsulfat und Alkohol mittelst einer Thalliumacetatlösung vor, um jede Bildung von Natriumsulfat in der Flüssigkeit auszuschliessen, aber auch dieses Mal vergeblich.

Es scheint also eine Trennung von Brom und Chlor auf obigem Wege nicht möglich zu sein, da das Thalliumbromür, mit seinen Eigenschaften zwischen der entsprechenden Chlor- und Jodverbindung immer in der Mitte stehend, in allen Fällen eine zu grosse Löslichkeit zeigt. Zur Trennung von Chlor und Jod dagegen kann die Thalliumfällungsmethode, deren Ausführung eine sehr einfache und sichere ist, mit bestem Erfolge angewandt werden.

*Universitätslaboratorium, Heidelberg.*

---

## Referate.

### Über Isomorphismus und Zusammensetzung von Thorium- und Uranyl-Sulfat, von W. F. HILLEBRAND und W. H. MELVILLE. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 1—9.)

Bei Aufschließung von Uranerz mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren erhält man bei Abwesenheit von Thorium krystallisiertes, grünes, wasserhaltiges Uranylsulfat, am schönsten bei Anwendung von 1 Tl. Schwefelsäure auf 5 bis 6 Vol.-Tl. Wasser. Bei Gegenwart von Thorium enthalten die Krystalle auch dieses; daneben entsteht ein krystallinisches Netzwerk, welches im Aussehen dem Thorsulfat genau gleicht, aber auch Uran enthält. Das erstere Salz enthielt nur wenig Thorium (3.59 %  $\text{ThO}_2$  auf 49.18  $\text{UO}_2$ ; 5.58 %  $\text{ThO}_2$  auf 48.40  $\text{UO}_2$ ), und war isomorph mit dem reinen rhombischen Uranylsulfat. Im zweiten Salz konnte der Thorgehalt bedeutend gesteigert werden (19.84 %  $\text{ThO}_2$  auf 34.34 %  $\text{UO}_2$ ; 36.07 %  $\text{ThO}_2$  auf 16.92 %  $\text{UO}_2$ ); es liegt kein Grund vor, an dessen Isomorphismus mit dem reinen Thorsulfat zu zweifeln. In der Frage nach dem Krystallwassergehalt des letzteren entscheiden sich Verfasser für die Formel  $\text{ThO}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Moraht.

### Über das Gleichgewicht des Doppelsalzes von Jodblei und Jodkalium in wässriger Lösung, von F. A. H. SCHREINEMAKERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 57—80.)

Die Endresultate sind nach dem Verfasser:

1. Das Verhalten des Doppelsalzes aus Jodblei und Jodkalium hat sich übereinstimmend mit den GIBBSschen Phasenregeln und den daraus für Doppelsalze durch BAKHUIS ROOZEBOM abgeleiteten Folgerungen erwiesen.

2. Dieses Doppelsalz, dessen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt auf  $2\frac{1}{2}$  Mol. festgestellt wurde, bietet das erste Beispiel eines Doppelsalzes, das in einem bestimmten Temperaturintervall ohne Zersetzung löslich ist.

3. Es besteht höchst wahrscheinlich für dieses Doppelsalz keine Temperatur, wobei es sich neben Lösung in seine Komponenten umwandelt.

4. Eine neue graphische Darstellung der Zusammensetzung der Lösung, welche sehr geeignet ist, das Verhalten des Doppelsalzes zu Anschauung zu bringen.

Hofmann.

### Zur Theorie der Löslichkeitskurve, von CH. M. VAN DEVENTER und H. J. VAN DE STADT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 43—56.)

Verfasser diskutieren die Frage, inwieweit auf ein allgemeines Gesetz über die Löslichkeit im Zusammenhang mit der Temperatur zu hoffen ist, und gelangen zu dem Schluss, daß das Gesetz von LE CHATELIER, sowie die Differentialgleichungen von LE CHATELIER und VAN'T HOFF zwar Gültigkeit haben, daß aber keine der bisher aufgestellten Differentialgleichungen eine Integration erlaubt, was die Hoffnung, eine allgemeine Kurve auffinden zu können, vernichtet.

Hofmann.

## Referate.

### Über Isomorphismus und Zusammensetzung von Thorium- und Uranyl-Sulfat, von W. F. HILLEBRAND und W. H. MELVILLE. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 1—9.)

Bei Aufschließung von Uranerz mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren erhält man bei Abwesenheit von Thorium krystallisiertes, grünes, wasserhaltiges Uranylsulfat, am schönsten bei Anwendung von 1 Tl. Schwefelsäure auf 5 bis 6 Vol.-Tl. Wasser. Bei Gegenwart von Thorium enthalten die Krystalle auch dieses; daneben entsteht ein krystallinisches Netzwerk, welches im Aussehen dem Thorsulfat genau gleicht, aber auch Uran enthält. Das erstere Salz enthielt nur wenig Thorium (3.59 %  $\text{ThO}_2$  auf 49.18  $\text{UO}_2$ ; 5.58 %  $\text{ThO}_2$  auf 48.40  $\text{UO}_2$ ), und war isomorph mit dem reinen rhombischen Uranylsulfat. Im zweiten Salz konnte der Thorgehalt bedeutend gesteigert werden (19.84 %  $\text{ThO}_2$  auf 34.34 %  $\text{UO}_2$ ; 36.07 %  $\text{ThO}_2$  auf 16.92 %  $\text{UO}_2$ ); es liegt kein Grund vor, an dessen Isomorphismus mit dem reinen Thorsulfat zu zweifeln. In der Frage nach dem Krystallwassergehalt des letzteren entscheiden sich Verfasser für die Formel  $\text{ThO}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Moraht.

### Über das Gleichgewicht des Doppelsalzes von Jodblei und Jodkalium in wässriger Lösung, von F. A. H. SCHREINEMAKERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 57—80.)

Die Endresultate sind nach dem Verfasser:

1. Das Verhalten des Doppelsalzes aus Jodblei und Jodkalium hat sich übereinstimmend mit den GIBBSschen Phasenregeln und den daraus für Doppelsalze durch BAKHUIS ROOZEBOM abgeleiteten Folgerungen erwiesen.

2. Dieses Doppelsalz, dessen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt auf  $2\frac{1}{2}$  Mol. festgestellt wurde, bietet das erste Beispiel eines Doppelsalzes, das in einem bestimmten Temperaturintervall ohne Zersetzung löslich ist.

3. Es besteht höchst wahrscheinlich für dieses Doppelsalz keine Temperatur, wobei es sich neben Lösung in seine Komponenten umwandelt.

4. Eine neue graphische Darstellung der Zusammensetzung der Lösung, welche sehr geeignet ist, das Verhalten des Doppelsalzes zu Anschauung zu bringen.

Hofmann.

### Zur Theorie der Löslichkeitskurve, von CH. M. VAN DEVENTER und H. J. VAN DE STADT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 43—56.)

Verfasser diskutieren die Frage, inwieweit auf ein allgemeines Gesetz über die Löslichkeit im Zusammenhang mit der Temperatur zu hoffen ist, und gelangen zu dem Schluss, daß das Gesetz von LE CHATELIER, sowie die Differentialgleichungen von LE CHATELIER und VAN'T HOFF zwar Gültigkeit haben, daß aber keine der bisher aufgestellten Differentialgleichungen eine Integration erlaubt, was die Hoffnung, eine allgemeine Kurve auffinden zu können, vernichtet.

Hofmann.

**Über die Kontraktion beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser,**  
VON SPENCER U. PICKENNIG. (*Chem. News.* 65, 14.)

Die Angaben LUNGE und MENDELEJEFFS, wonach das Maximum der Kontraktion der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser mit der Bildung des Dihydrates der Schwefelsäure zusammenfalle, hält der Verfasser nicht mit den Thatsachen für übereinstimmend. *Rosenheim.*

**Über die Beziehungen zwischen den Formen der Sauerstoff- und der Wasserstoffverbindungen,** VON FLAVITZKY. (*Ann. Chim. Phys.* (1892), 5 ff.)

Die Wertigkeit ist nach Ansicht des Verf. für jedes Element dieselbe in seinen Sauerstoff-, wie in seinen Wasserstoffverbindungen. Der Grundtypus (forme primitive) einer jeden Gruppe ist der, in welchem die höchste Wertigkeit zum Ausdruck kommt. Von diesen Grundtypen, welche im allgemeinen wenig beständig sind, leiten sich durch successive Anhydrierung die stabileren Formen ab, welche als nicht gesättigte Verbindungen zu betrachten sind; die Elemente der Stickstoffgruppe sind 5-, die der Schwefelgruppe 6-, die der Halogengruppe 7-wertig; ihre Grundtypen vermögen infolgedessen bezw. 1, 2 und 3 Anhydridformen zu bilden, von denen die tertiären die beständigsten sind. Daraus folgt unmittelbar, daß die höchste Wertigkeit, vermindert um 4, die Anzahl der abspaltbaren Mol. Wasser ergibt. Mit der Wasserabspaltung ist aber eine scheinbare Herabminderung der Valenz um 2 nur dann verbunden, wenn die Elemente des Wassers aus Wasserstoff plus Hydroxyl entnommen werden, während die Wertigkeit nicht alteriert wird, wenn nur Hydroxyl in Reaktion tritt. Durch Wasseraufnahme werden die Hydratformen aus den Anhydriden zurückgebildet; wenn dieselben auch meist nicht in freiem Zustande bekannt sind, so kommen sie doch fast alle in Form von krystallwasserhaltigen oder basischen Salzen oder als Mineralien vor. Verf. findet die Eigenschaften der Elemente im völligen Einklange mit seiner Theorie. *Meyer.*

**Über den Austausch von Cl, Br u. J. zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen,** VON MEJER-WILDERMANN, erste Mitteilung. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9. 12—25.)

BRIX und KÖHNLEIN waren bei ihren Untersuchungen über obiges Thema (*Lieb. Ann.* 225) zu dem Schlusse gelangt, daß die schwer reduzierbaren leichten Metalle K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Co das Chlor vor Brom, letzteres vor Jod bevorzugen, während die leicht reduzierbaren Schwermetalle Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb Jod vor Brom, dieses vor Chlor bevorzugen, andere Metalle aber, wie Zn, Cd, Fe, Br, Fe sich schwankend verhalten. Verfasser weist nach, daß die Reaktionen zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen stets reziproke sind, indem die organischen Radikale ebenso bestimmend auf den Austausch wirken, wie die Metalle, und daß deshalb obige Klassifikation der Metalle unstatthaft ist. *Hofmann.*

**Über die Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird,** VON G. TAMMANN und W. NERNST (*Zeitschr. physik. Chem.* 9. 1—12.)

Bei denjenigen Metallen, welche sich, mit einer wässerigen Lösung in Berührung gebracht, unter Wasserstoffentwicklung lösen, muß es gemäß den Gesetzen

**Über die Kontraktion beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser,**  
VON SPENCER U. PICKENNIG. (*Chem. News.* 65, 14.)

Die Angaben LUNGE und MENDELEJEFFS, wonach das Maximum der Kontraktion der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser mit der Bildung des Dihydrates der Schwefelsäure zusammenfalle, hält der Verfasser nicht mit den Thatsachen für übereinstimmend. *Rosenheim.*

**Über die Beziehungen zwischen den Formen der Sauerstoff- und der Wasserstoffverbindungen,** VON FLAVITZKY. (*Ann. Chim. Phys.* (1892), 5 ff.)

Die Wertigkeit ist nach Ansicht des Verf. für jedes Element dieselbe in seinen Sauerstoff-, wie in seinen Wasserstoffverbindungen. Der Grundtypus (forme primitive) einer jeden Gruppe ist der, in welchem die höchste Wertigkeit zum Ausdruck kommt. Von diesen Grundtypen, welche im allgemeinen wenig beständig sind, leiten sich durch successive Anhydrierung die stabileren Formen ab, welche als nicht gesättigte Verbindungen zu betrachten sind; die Elemente der Stickstoffgruppe sind 5-, die der Schwefelgruppe 6-, die der Halogengruppe 7-wertig; ihre Grundtypen vermögen infolgedessen bezw. 1, 2 und 3 Anhydridformen zu bilden, von denen die tertiären die beständigsten sind. Daraus folgt unmittelbar, daß die höchste Wertigkeit, vermindert um 4, die Anzahl der abspaltbaren Mol. Wasser ergibt. Mit der Wasserabspaltung ist aber eine scheinbare Herabminderung der Valenz um 2 nur dann verbunden, wenn die Elemente des Wassers aus Wasserstoff plus Hydroxyl entnommen werden, während die Wertigkeit nicht alteriert wird, wenn nur Hydroxyl in Reaktion tritt. Durch Wasseraufnahme werden die Hydratformen aus den Anhydriden zurückgebildet; wenn dieselben auch meist nicht in freiem Zustande bekannt sind, so kommen sie doch fast alle in Form von krystallwasserhaltigen oder basischen Salzen oder als Mineralien vor. Verf. findet die Eigenschaften der Elemente im völligen Einklange mit seiner Theorie. *Meyer.*

**Über den Austausch von Cl, Br u. J. zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen,** VON MEJER-WILDERMANN, erste Mitteilung. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9. 12—25.)

BRIX und KÖHNLEIN waren bei ihren Untersuchungen über obiges Thema (*Lieb. Ann.* 225) zu dem Schlusse gelangt, daß die schwer reduzierbaren leichten Metalle K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Co das Chlor vor Brom, letzteres vor Jod bevorzugen, während die leicht reduzierbaren Schwermetalle Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb Jod vor Brom, dieses vor Chlor bevorzugen, andere Metalle aber, wie Zn, Cd, Fe, Br, Fe sich schwankend verhalten. Verfasser weist nach, daß die Reaktionen zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen stets reziproke sind, indem die organischen Radikale ebenso bestimmend auf den Austausch wirken, wie die Metalle, und daß deshalb obige Klassifikation der Metalle unstatthaft ist. *Hofmann.*

**Über die Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird,** VON G. TAMMANN und W. NERNST (*Zeitschr. physik. Chem.* 9. 1—12.)

Bei denjenigen Metallen, welche sich, mit einer wässerigen Lösung in Berührung gebracht, unter Wasserstoffentwicklung lösen, muß es gemäß den Gesetzen

über den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsfähigkeit der Stoffe möglich sein, dieselben aus ihren wässrigen Salzlösungen durch eingeprefsten Wasserstoff auszufällen. Denjenigen Partialdruck des  $(H)_2$ , bei welchem dies geschieht, nennen Verfasser die Maximalspannung des in Freiheit gesetzten Wasserstoffs. Sie bestimmen denselben für Zn, Cd, Fe, Mn, Ni, Al, Mg, Na, Cu, Ag, indem sie den Druck ermitteln, bei welchem die H-Entwicklung des aus Lösung und festem Metall gebildeten Systems aufhört. Da nun dieser Druck das Maximum der durch Auflösung der Metalle in Säuren zu gewinnenden Arbeit darstellt, ebenso wie die elektromotorische Kraft der umkehrbaren galvanischen Elemente, so lässt sich, wie die mathematische Ausführung zeigt, aus ersterem dieselbe Formel für die elektromotorische Kraft der umkehrbaren, Elemente ableiten, wie sie durch HELMHOLTZ aus thermodynamischen Prinzipien entwickelt wurde. *Hofmann.*

**Über die Einwirkung der Kohlensäure auf Lösungen von Salzen starker Säuren** von SETCHÉNOW. (*Ann. Chim. Phys.* (1892) 226 ff.)

Fortsetzung einer früheren Arbeit des Verf. über die Absorption der Kohlensäure durch Lösungen von Salzen schwacher Säuren (*Mém. de l'Acad. des Sciences de St. Petersb.* t. 22. 1875) mit folgenden auf Grund eines äußerst reichhaltigen experimentellen Materials gewonnenen Ergebnissen. Die Absorptionerscheinungen erklären sich durch die gegenseitige Anziehung zwischen dem Gase und den Bestandteilen des lösenden Mediums. Das gelöste Salz nimmt, wie das Lösungsmittel, aktiv an dem Absorptionsvorgange teil; es verliert seine Indifferenz gegen das Gas, sobald es in Lösung kommt. In diesem Sinne kann eine Salzlösung — als Kohlensäure absorbierendes Medium — am besten verglichen werden mit einer außerordentlich schwachen chemischen Verbindung des Wassers mit dem Salze, welches sich vom Beginn seiner Lösung an in Dissoziation befindet, deren Richtung durch die Affinitäten zwischen seinen Bestandteilen und dem Wasser bestimmt wird. *Meyer.*

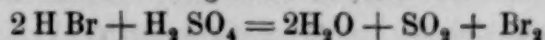
**Bestimmung einiger physikalischer Konstanten des Fluors**, von H. MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* (1892) 125 ff.)

Da Platin durch Fluorgas erst bei höherer Temperatur angegriffen wird, wurde die Bestimmung des spezifischen Gewichtes durch Wägung eines mit dem Gase gefüllten Platingefäßes von bekanntem Gewicht und Inhalt vorgenommen: Mittel mehrerer Versuche: 1.265; berechnet aus  $Fl = 19 : 1.316$ . Die Farbe des Gases ist in dickeren Schichten (50 cm bis 1 m) grünlichgelb, aber weniger intensiv als die des Chlors. Unter gewöhnlichem Druck verflüssigt es sich nicht bei  $-95^\circ$ . Das Emissionsspektrum des Elementes ist charakterisiert durch 13 Linien im roten Teile, für welche die entsprechenden Wellenlängen bestimmt wurden. *Meyer*

**Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromwasserstoffsäure**, von FRANK T. ADDYMAN. (*Journ. chem. soc.* (1892) 94.)

Verf. hat folgendes festgestellt:

1. Lässt man konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) auf Bromkalium einwirken, so ist der Grad der Zersetzung der Bromwasserstoffsäure, d. h. die Bildung von Brom und schwefliger Säure nach der Gleichung:



annähernd proportional der Menge der angewandten Schwefelsäure.

über den Einfluß des Druckes auf die Reaktionsfähigkeit der Stoffe möglich sein, dieselben aus ihren wässerigen Salzlösungen durch eingeprefsten Wasserstoff auszufällen. Denjenigen Partialdruck des  $(H)_2$ , bei welchem dies geschieht, nennen Verfasser die Maximalspannung des in Freiheit gesetzten Wasserstoffs. Sie bestimmen denselben für Zn, Cd, Fe, Mn, Ni, Al, Mg, Na, Cu, Ag, indem sie den Druck ermitteln, bei welchem die H-Entwicklung des aus Lösung und festem Metall gebildeten Systems aufhört. Da nun dieser Druck das Maximum der durch Auflösung der Metalle in Säuren zu gewinnenden Arbeit darstellt, ebenso wie die elektromotorische Kraft der umkehrbaren galvanischen Elemente, so läßt sich, wie die mathematische Ausführung zeigt, aus ersterem dieselbe Formel für die elektromotorische Kraft der umkehrbaren, Elemente ableiten, wie sie durch HELMHOLTZ aus thermodynamischen Prinzipien entwickelt wurde. *Hofmann.*

**Über die Einwirkung der Kohlensäure auf Lösungen von Salzen starker Säuren** von SETCHÉNOW. (*Ann. Chim. Phys.* (1892) 226 ff.)

Fortsetzung einer früheren Arbeit des Verf. über die Absorption der Kohlensäure durch Lösungen von Salzen schwacher Säuren (*Mém. de l'Acad. des Sciences de St. Petersb.* t. 22. 1875) mit folgenden auf Grund eines äußerst reichhaltigen experimentellen Materials gewonnenen Ergebnissen. Die Absorptionerscheinungen erklären sich durch die gegenseitige Anziehung zwischen dem Gase und den Bestandteilen des lösenden Mediums. Das gelöste Salz nimmt, wie das Lösungsmittel, aktiv an dem Absorptionsvorgange teil; es verliert seine Indifferenz gegen das Gas, sobald es in Lösung kommt. In diesem Sinne kann eine Salzlösung — als Kohlensäure absorbierendes Medium — am besten verglichen werden mit einer außerordentlich schwachen chemischen Verbindung des Wassers mit dem Salze, welches sich vom Beginn seiner Lösung an in Dissoziation befindet, deren Richtung durch die Affinitäten zwischen seinen Bestandteilen und dem Wasser bestimmt wird. *Meyer.*

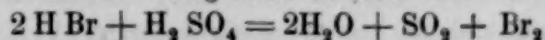
**Bestimmung einiger physikalischer Konstanten des Fluors**, von H. MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* (1892) 125 ff.)

Da Platin durch Fluorgas erst bei höherer Temperatur angegriffen wird, wurde die Bestimmung des spezifischen Gewichtes durch Wägung eines mit dem Gase gefüllten Platingefäßes von bekanntem Gewicht und Inhalt vorgenommen: Mittel mehrerer Versuche: 1.265; berechnet aus  $Fl = 19 : 1.316$ . Die Farbe des Gases ist in dickeren Schichten (50 cm bis 1 m) grünlichgelb, aber weniger intensiv als die des Chlors. Unter gewöhnlichem Druck verflüssigt es sich nicht bei  $-95^\circ$ . Das Emissionsspektrum des Elementes ist charakterisiert durch 13 Linien im roten Teile, für welche die entsprechenden Wellenlängen bestimmt wurden. *Meyer*

**Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromwasserstoffsäure**, von FRANK T. ADDYMAN. (*Journ. chem. soc.* (1892) 94.)

Verf. hat folgendes festgestellt:

1. Läßt man konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) auf Bromkalium einwirken, so ist der Grad der Zersetzung der Bromwasserstoffsäure, d. h. die Bildung von Brom und schwefliger Säure nach der Gleichung:



annähernd proportional der Menge der angewandten Schwefelsäure.

2. Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure schreitet die Zersetzung der Bromwasserstoffsäure ebenfalls mit zunehmender Schwefelsäuremenge fort, ist aber äußerst unvollkommen und überschreitet nie einen gewissen Punkt, weil die obige Gleichung umkehrbar ist und ein Gleichgewichtszustand eintritt. Die Bestimmungen wurden in diesem Falle derartig ausgeführt, daß die durch ausgeschiedenes Brom gelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit kolorimetrisch mit einer empirisch hergestellten Bromlösung verglichen wurde, deren Bromgehalt durch Zusatz von Jodkalium und Titration der ausgeschiedenen Jodmenge bestimmt war, während bei 1 die in Kalilauge absorbirte schweflige Säure mit Bromwasser oxydiert und als Baryumsulfat gewogen wurde. *Meyer.*

**Über die sauerstoffreichste Verbindung des Schwefels,** von MORITZ TRAUBE.  
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892) 95—97.)

Verfasser wendet sich gegen die Behauptung von BERTHELOT und MARSHAL, welche die Existenz einer Überschwefelsäure  $H_2S_2O_8$  nachweisen, das Vorhandensein einer Verbindung  $SO_4$  aber für unmöglich halten. Durch Wiederholung seiner früheren Versuche beweist er die Existenz dieses Körpers, den er den „Holoxyden“ anreicht, und hält seine Indifferenz für wahrscheinlich.

*Moraht.*

**Neue Mittheilungen über Kohlenstoff,** von W. LUZI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892) 214—217.)

Verfasser liefs weißglühendes Porzellan 10 Minuten lang von einer leuchtenden, stark rufenden Flamme umspielen; er erhielt dadurch auf glasiertem Porzellan einen prächtig glänzenden metallischen Kohlen Spiegel, welcher wahrscheinlich aus reinem Kohlenstoff bestand, auf unglasiertem Porzellan dagegen einen graphitähnlichen Beschlag, welcher aber die Salpetersäure-Reaktion des Graphites nicht gab. Daneben untersuchte er 31 Graphitsorten, von denen 16 sich durch obige Reaktion als Graphite erwiesen, 15 als Graphitite. Zu den letzteren gehört auch der aus Diamant durch Erhitzen bei Luftabschluß dargestellte Graphit.

*Moraht.*

**Über Chlorobromide des Kohlenstoffs,** von A. BESSON (*Compt. rend.* 114. 222—224.)

Verf. hat durch Einwirkung von Brom auf Chloroform in zugeschmolzenen Röhren bei höheren Graden als  $170^\circ$  nicht nur das schon bekannte  $CCl_3Br$ , das bei  $-21^\circ$  schmilzt, erhalten, sondern auch  $CCl_2Br_2$  (Schmelzpunkt  $22^\circ$ , Siedepunkt etwa  $135^\circ$ ) in feinen Nadeln, und  $CClBr_3$  (Schmelzpunkt  $55^\circ$ , Siedepunkt etwa  $160^\circ$ ) in durchsichtigen Tafeln. Reines  $CBr_4$  wurde auch aus  $CH_2BrCl$  und  $CHBr_2Cl + Br$  bei  $250^\circ$ , oder bei  $225-200^\circ$  nicht erhalten, sondern ein Gemenge von wahrscheinlich isomorphen  $CClBr_3$  und  $CBr_4$  vom Schmelzpunkt  $75^\circ$  ( $CClBr_3: 55^\circ$ ,  $CBr_4: 90^\circ$ ); auch fraktioniertes Umkrystallisieren führte nicht zu chlorfreien Krystallen.

*Moraht.*

**Über Metallborate,** von A. DITTE. (*Compt. rend.* 114. (1892) 71—72.)

Angesichts einer neueren Arbeit von LE CHATELIER (*Compt. rend.* 113. 1034—1036) über den gleichen Gegenstand verweist Verf. auf seine früheren diesbezüglichen Arbeiten.

*Moraht.*

2. Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure schreitet die Zersetzung der Bromwasserstoffsäure ebenfalls mit zunehmender Schwefelsäuremenge fort, ist aber äußerst unvollkommen und überschreitet nie einen gewissen Punkt, weil die obige Gleichung umkehrbar ist und ein Gleichgewichtszustand eintritt. Die Bestimmungen wurden in diesem Falle derartig ausgeführt, daß die durch ausgeschiedenes Brom gelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit kolorimetrisch mit einer empirisch hergestellten Bromlösung verglichen wurde, deren Bromgehalt durch Zusatz von Jodkalium und Titration der ausgeschiedenen Jodmenge bestimmt war, während bei 1 die in Kalilauge absorbirte schweflige Säure mit Bromwasser oxydiert und als Baryumsulfat gewogen wurde. *Meyer.*

**Über die sauerstoffreichste Verbindung des Schwefels,** von MORITZ TRAUBE.  
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892) 95—97.)

Verfasser wendet sich gegen die Behauptung von BERTHELOT und MARSHAL, welche die Existenz einer Überschwefelsäure  $H_2S_2O_8$  nachweisen, das Vorhandensein einer Verbindung  $SO_4$  aber für unmöglich halten. Durch Wiederholung seiner früheren Versuche beweist er die Existenz dieses Körpers, den er den „Holoxyden“ anreicht, und hält seine Indifferenz für wahrscheinlich.

*Moraht.*

**Neue Mittheilungen über Kohlenstoff,** von W. LUZI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892) 214—217.)

Verfasser liefs weißglühendes Porzellan 10 Minuten lang von einer leuchtenden, stark rufenden Flamme umspielen; er erhielt dadurch auf glasiertem Porzellan einen prächtig glänzenden metallischen Kohlen Spiegel, welcher wahrscheinlich aus reinem Kohlenstoff bestand, auf unglasiertem Porzellan dagegen einen graphitähnlichen Beschlag, welcher aber die Salpetersäure-Reaktion des Graphites nicht gab. Daneben untersuchte er 31 Graphitsorten, von denen 16 sich durch obige Reaktion als Graphite erwiesen, 15 als Graphitite. Zu den letzteren gehört auch der aus Diamant durch Erhitzen bei Luftabschluß dargestellte Graphit.

*Moraht.*

**Über Chlorobromide des Kohlenstoffs,** von A. BESSON (*Compt. rend.* 114. 222—224.)

Verf. hat durch Einwirkung von Brom auf Chloroform in zugeschmolzenen Röhren bei höheren Graden als  $170^\circ$  nicht nur das schon bekannte  $CCl_3Br$ , das bei  $-21^\circ$  schmilzt, erhalten, sondern auch  $CCl_2Br_2$  (Schmelzpunkt  $22^\circ$ , Siedepunkt etwa  $135^\circ$ ) in feinen Nadeln, und  $CClBr_3$  (Schmelzpunkt  $55^\circ$ , Siedepunkt etwa  $160^\circ$ ) in durchsichtigen Tafeln. Reines  $CBr_4$  wurde auch aus  $CH_2BrCl$  und  $CHBr_2Cl + Br$  bei  $250^\circ$ , oder bei  $225-200^\circ$  nicht erhalten, sondern ein Gemenge von wahrscheinlich isomorphen  $CClBr_3$  und  $CBr_4$  vom Schmelzpunkt  $75^\circ$  ( $CClBr_3: 55^\circ$ ,  $CBr_4: 90^\circ$ ); auch fraktioniertes Umkrystallisieren führte nicht zu chlorfreien Krystallen.

*Moraht.*

**Über Metallborate,** von A. DITTE. (*Compt. rend.* 114. (1892) 71—72.)

Angesichts einer neueren Arbeit von LE CHATELIER (*Compt. rend.* 113. 1034—1036) über den gleichen Gegenstand verweist Verf. auf seine früheren diesbezüglichen Arbeiten.

*Moraht.*

**Über die direkte Vereinigung des Stickstoffs mit den alkalischen Erdmetallen,** von MAQUENNE. (*Comp. rend.* 114. 25—26.)

Verfasser stellte durch Erhitzen 15—20 procentiger Amalgame von Ba, Sr und Ca in reinem trockenen Stickstoff auf dunkle Rotglut in Eisen- oder Nickelschiffchen Stickstoffverbindungen der alkalischen Erden als braune Massen dar. Dieselben sind bei hoher Temperatur etwas flüchtig und zersetzen sich mit Wasser sofort unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Ammoniak und Erdhydroxyd. Die Zusammensetzung wurde nicht sicher ermittelt; die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Moraht.

**Über Stickstofflithium,** von L. OUVRAUD. (*Compt. rend.* 114. 120—121.)

Veranlaßt durch obige Arbeit berichtet Verfasser über ein Stickstofflithium von annähernd der Formel  $NLi_3$ . Es war dargestellt durch Erhitzen von Lithiummetall (dasselbe enthielt 81.71% Li, 4.46% N, 3.77% O und 10.26%  $SiO_2$ ) im Eisenschiffchen im Stickstoffstrom auf Dunkelrotglut, wobei es erglühte und unter Aufnahme von 50.28—51.54% Stickstoff in eine schwarze schwammige Masse überging. Mit Wasser zersetzt diese sich zu Ammoniak, Wasserstoff und Lithiumhydroxyd.

Moraht.

**Über die Stickstoffverbindungen von Baryum und Strontium,** von MAQUENNE. (*Compt. rend.* 114. 220—222.)

Die Analyse der früher gewonnenen Stickstoffverbindungen von Baryum und Strontium, die mit großen Schwierigkeiten verknüpft war, ergab die Zusammensetzung  $N_2M_3$  ( $M = Ba$  oder  $Sr$ ) entsprechend  $N_2Mg_3$  und  $NLi_3$ . Stickstoffbaryum absorbiert bei Rotglut energisch Kohlenoxyd unter Bildung von BaO und BaCN, welche Reaktion Stickstoffstrontium nicht liefert. Das erklärt die Brauchbarkeit des Baryts und die Unbrauchbarkeit des Strontians zur Bildung der Cyanide durch heftiges Glühen der Oxyde bei Gegenwart von Stickstoff und Kohle.

Moraht.

**Über das Verhalten des Baryumsuperoxyds gegen Metallsalze,** von H. KWASNIK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892), 67—70.)

Die Erscheinung, daß aus Baryumsuperoxyd durch Ferricyankalium aller Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird, veranlaßte KWASNIK, die Einwirkung des Baryumsuperoxydes auf andere Salze zu studieren. Alle Ferrisalze machen aus  $BaO_2$  die Hälfte des Sauerstoffes frei ohne jede Bildung von Ozon, oder  $H_2O_2$ , während die Ferrosalze unter Entwicklung eines Viertels des Sauerstoffes in  $Fe(OH)_3$  übergehen. Salze von K, Na,  $NH_4$ , Li, Ca, Sr und Ba wirken auf  $BaO$  nicht ein, Mg-Salze nur langsam, während sich Salze von Zn, Cd, Co, Ni, sowie Mn, Cr, Al und Cu analog den Ferrisalzen verhalten. Aus Salzen der Edelmetalle Hg, Ag, Au wird das Metall als solches unter Entwicklung allen Sauerstoffes durch  $BaO_2$  abgeschieden, ebenso aus neutralen Pt-Salzen oder Platindoppelsalzen mit Edelmetallen. Das saure Platinchlorid  $PtCl_4 \cdot 2HCl$  liefert die Verbindung  $PtCl_4 \cdot BaCl_2$ . Auf die gleiche Weise wirken auch alle unlöslichen Salze, nur langsamer, einerlei, welche Säure vorliegt.

Moraht.

**Über die direkte Vereinigung des Stickstoffs mit den alkalischen Erdmetallen,** von MAQUENNE. (*Comp. rend.* 114. 25—26.)

Verfasser stellte durch Erhitzen 15—20 procentiger Amalgame von Ba, Sr und Ca in reinem trockenen Stickstoff auf dunkle Rotglut in Eisen- oder Nickelschiffchen Stickstoffverbindungen der alkalischen Erden als braune Massen dar. Dieselben sind bei hoher Temperatur etwas flüchtig und zersetzen sich mit Wasser sofort unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Ammoniak und Erdhydroxyd. Die Zusammensetzung wurde nicht sicher ermittelt; die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Moraht.

**Über Stickstofflithium,** von L. OUVRAUD. (*Compt. rend.* 114. 120—121.)

Veranlaßt durch obige Arbeit berichtet Verfasser über ein Stickstofflithium von annähernd der Formel  $NLi_3$ . Es war dargestellt durch Erhitzen von Lithiummetall (dasselbe enthielt 81.71% Li, 4.46% N, 3.77% O und 10.26%  $SiO_2$ ) im Eisenschiffchen im Stickstoffstrom auf Dunkelrotglut, wobei es erglühte und unter Aufnahme von 50.28—51.54% Stickstoff in eine schwarze schwammige Masse überging. Mit Wasser zersetzt diese sich zu Ammoniak, Wasserstoff und Lithiumhydroxyd.

Moraht.

**Über die Stickstoffverbindungen von Baryum und Strontium,** von MAQUENNE. (*Compt. rend.* 114. 220—222.)

Die Analyse der früher gewonnenen Stickstoffverbindungen von Baryum und Strontium, die mit großen Schwierigkeiten verknüpft war, ergab die Zusammensetzung  $N_2M_3$  ( $M = Ba$  oder  $Sr$ ) entsprechend  $N_2Mg_3$  und  $NLi_3$ . Stickstoffbaryum absorbiert bei Rotglut energisch Kohlenoxyd unter Bildung von BaO und BaCN, welche Reaktion Stickstoffstrontium nicht liefert. Das erklärt die Brauchbarkeit des Baryts und die Unbrauchbarkeit des Strontians zur Bildung der Cyanide durch heftiges Glühen der Oxyde bei Gegenwart von Stickstoff und Kohle.

Moraht.

**Über das Verhalten des Baryumsuperoxyds gegen Metallsalze,** von H. KWASNIK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892), 67—70.)

Die Erscheinung, daß aus Baryumsuperoxyd durch Ferricyankalium aller Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird, veranlaßte KWASNIK, die Einwirkung des Baryumsuperoxydes auf andere Salze zu studieren. Alle Ferrisalze machen aus  $BaO_2$  die Hälfte des Sauerstoffes frei ohne jede Bildung von Ozon, oder  $H_2O_2$ , während die Ferrosalze unter Entwicklung eines Viertels des Sauerstoffes in  $Fe(OH)_3$  übergehen. Salze von K, Na,  $NH_4$ , Li, Ca, Sr und Ba wirken auf  $BaO$  nicht ein, Mg-Salze nur langsam, während sich Salze von Zn, Cd, Co, Ni, sowie Mn, Cr, Al und Cu analog den Ferrisalzen verhalten. Aus Salzen der Edelmetalle Hg, Ag, Au wird das Metall als solches unter Entwicklung allen Sauerstoffes durch  $BaO_2$  abgeschieden, ebenso aus neutralen Pt-Salzen oder Platindoppelsalzen mit Edelmetallen. Das saure Platinchlorid  $PtCl_4 \cdot 2HCl$  liefert die Verbindung  $PtCl_4 \cdot BaCl_2$ . Auf die gleiche Weise wirken auch alle unlöslichen Salze, nur langsamer, einerlei, welche Säure vorliegt.

Moraht.

**Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe, von P. SCHOTTLÄNDER.**  
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 378—394.)

Verfasser hat unter Benutzung und häufiger Verbesserung der von AUER VON WELSBACH veröffentlichten Trennungsmethoden der Ceritmetalle dargestellt:

1. Absolut reines Ammonium-Cerdioxydnitrat (1460 g).
2. Absolut cerfreie Erden, bestehend etwa zur Hälfte aus Lanthanoxyd, sonst aus den Oxyden der Didymkomponenten und nur geringen Mengen von Erden der Yttriumgruppe (zusammen 808 g).
3. Es wurden die gemischten Lanthan- und Didymerden so gut wie möglich nach dem AUER'schen Oxydverfahren getrennt, wobei 6 Fraktionen resultierten.
4. Durch fraktionnierte Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate wurden schliesslich 2 Hauptfraktionen von fast ganz reinem Lanthansalz erhalten (Gehalt an Lanthanoxyd 119 g und 152 g), sowie 23 Fraktionen der Didymkomponenten, deren Absorptionsspektren in einer zweiten Abhandlung besprochen werden sollen.

Im ganzen wurden gegen 3000 Krystallisationen ausgeführt; für ausführliche Daten mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Moraht.*

**Über die Zersetzung des Antimontrichlorides in gesättigten Lösungen von Chlornatrium, von M. H. CAUSSE.** (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 41.)

Verf. ersetzt in der Auflösung des Antimontrichlorides in verd. Salzsäure diese letztere durch NaCl und gelangt so zu völlig neutralen Lösungen von  $\text{SbCl}_3$ . Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dafs bei der Auflösung von  $\text{SbCl}_3$  in einer salzsauren Chlornatriumlösung die freie Salzsäure völlig zur Bildung von  $\text{SbCl}_3$  verwendet wird, das NaCl aber nur dazu dient, die Zersetzung desselben zu verhindern. *Hofmann.*

**Über gewässerte Kaliummanganite, von G. ROUSSEAU.** (*Compt. rend.* 114, 72—74.)

Verf. hat, wie früher (*Compt. rend.* 112, 525) Natriummanganite, durch Glühen von Kaliummanganat in Gegenwart einer alkalischen Schmelze (3 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 5 g KCl, dazu 3 g  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) während 6—8 Stunden drei wohldefinierte, krystallisierte Kaliummanganite dargestellt. Und zwar entsteht gegen  $600^\circ$   $\text{K}_2\text{O} \cdot 16\text{MnO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , zwischen  $700^\circ$  und  $800^\circ$   $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , zwischen  $800^\circ$  und  $1000^\circ$   $\text{K}_2\text{O} \cdot 16\text{MnO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , endlich bei heller Rotglut  $\text{K}_2\text{O} \cdot 32\text{MnO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

*Moraht.*

**Über Palladiumoxydul, von THEODOR WILM.** (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, (1892), 220—224.)

Durch anhaltendes, nicht zu starkes Glühen von Palladiumschwamm an der Luft erhielt Verfasser ein dunkelblaugrünes Palladiumoxydul  $\text{PdO}$ ; obwohl die Oxydation durch die ganze Masse geht, war es unmöglich, Gewichtskonstanz zu erreichen, da  $\text{PdO}$  bei höherer Temperatur wieder in Metall und Sauerstoff zerfällt. Ein Suboxydul  $\text{Pd}_2\text{O}$  wurde nicht erhalten; ein Palladiumschwamm, dessen Analyse nach mäßigem Erhitzen dieser Zusammensetzung ziemlich genau entsprach, erwies sich unter dem Mikroskop und durch sein Verhalten gegen Königswasser als ein Gemenge von  $\text{PdO}$  und Pd. Leichter geht die Verwandlung von Palladiumschwamm in  $\text{PdO}$  im Sauerstoffstrom vor sich. Letzteres wird von

**Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe, von P. SCHOTTLÄNDER.**  
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 378—394.)

Verfasser hat unter Benutzung und häufiger Verbesserung der von AUER VON WELSBACH veröffentlichten Trennungsmethoden der Ceritmetalle dargestellt:

1. Absolut reines Ammonium-Cerdioxydnitrat (1460 g).
2. Absolut cerfreie Erden, bestehend etwa zur Hälfte aus Lanthanoxyd, sonst aus den Oxyden der Didymkomponenten und nur geringen Mengen von Erden der Yttriumgruppe (zusammen 808 g).
3. Es wurden die gemischten Lanthan- und Didymerden so gut wie möglich nach dem AUER'schen Oxydverfahren getrennt, wobei 6 Fraktionen resultierten.
4. Durch fraktionnierte Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate wurden schliesslich 2 Hauptfraktionen von fast ganz reinem Lanthansalz erhalten (Gehalt an Lanthanoxyd 119 g und 152 g), sowie 23 Fraktionen der Didymkomponenten, deren Absorptionsspektren in einer zweiten Abhandlung besprochen werden sollen.

Im ganzen wurden gegen 3000 Krystallisationen ausgeführt; für ausführliche Daten mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Moraht.*

**Über die Zersetzung des Antimontrichlorides in gesättigten Lösungen von Chlornatrium, von M. H. CAUSSE.** (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 41.)

Verf. ersetzt in der Auflösung des Antimontrichlorides in verd. Salzsäure diese letztere durch NaCl und gelangt so zu völlig neutralen Lösungen von  $\text{SbCl}_3$ . Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dafs bei der Auflösung von  $\text{SbCl}_3$  in einer salzsauren Chlornatriumlösung die freie Salzsäure völlig zur Bildung von  $\text{SbCl}_3$  verwendet wird, das NaCl aber nur dazu dient, die Zersetzung desselben zu verhindern. *Hofmann.*

**Über gewässerte Kaliummanganite, von G. ROUSSEAU.** (*Compt. rend.* 114, 72—74.)

Verf. hat, wie früher (*Compt. rend.* 112, 525) Natriummanganite, durch Glühen von Kaliummanganat in Gegenwart einer alkalischen Schmelze (3 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 5 g KCl, dazu 3 g  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) während 6—8 Stunden drei wohldefinierte, krystallisierte Kaliummanganite dargestellt. Und zwar entsteht gegen  $600^\circ$   $\text{K}_2\text{O} \cdot 16\text{MnO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , zwischen  $700^\circ$  und  $800^\circ$   $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , zwischen  $800^\circ$  und  $1000^\circ$   $\text{K}_2\text{O} \cdot 16\text{MnO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , endlich bei heller Rotglut  $\text{K}_2\text{O} \cdot 32\text{MnO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

*Moraht.*

**Über Palladiumoxydul, von THEODOR WILM.** (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, (1892), 220—224.)

Durch anhaltendes, nicht zu starkes Glühen von Palladiumschwamm an der Luft erhielt Verfasser ein dunkelblaugrünes Palladiumoxydul  $\text{PdO}$ ; obwohl die Oxydation durch die ganze Masse geht, war es unmöglich, Gewichtskonstanz zu erreichen, da  $\text{PdO}$  bei höherer Temperatur wieder in Metall und Sauerstoff zerfällt. Ein Suboxydul  $\text{Pd}_2\text{O}$  wurde nicht erhalten; ein Palladiumschwamm, dessen Analyse nach mäßigem Erhitzen dieser Zusammensetzung ziemlich genau entsprach, erwies sich unter dem Mikroskop und durch sein Verhalten gegen Königswasser als ein Gemenge von  $\text{PdO}$  und Pd. Leichter geht die Verwandlung von Palladiumschwamm in  $\text{PdO}$  im Sauerstoffstrom vor sich. Letzteres wird von

Säuren, auch von kochendem Königswasser, nicht gelöst; es ist leicht durch Wasserstoff zu reduzieren; beim Glühen an der Luft zerfällt es in Sauerstoff und Metall, das sich beim Erkalten oberflächlich oxydiert. *Moraht.*

**Ein Vorlesungsversuch,** von THEODOR WILM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892), 217—219.)

Um die starke Absorption von Wasserstoff durch Palladium einem großen Publikum sichtbar zu machen, läßt Verfasser gereinigten trockenen Wasserstoff durch ein U-Rohr streichen, in welchem sich unten erhitzter Palladiumschwamm befindet, und welches am freien Ende durch einen Glashahn verschließbar ist. Beim Erkalten des Palladiums geht trotz des nunmehr geschlossenen Glashahnes die Wasserstoffentwicklung im KIPP'schen Apparat längere Zeit mit derselben Stärke weiter. *Moraht.*

**Einwirkung von Chlor auf Ruthenium: Sesquichlorid, Oxychlorid,** von A. JOLY. (*Compt. rend.* 114, 291—293.)

Entgegen der Annahme von CLAUS, daß im Chlorstrom erhitztes Ruthenium  $\text{RuCl}_3$  liefere, findet Verfasser, daß eine unvollständige Umwandlung in  $\text{RuCl}_3$  vor sich geht, während ein Teil des Ruthens unangegriffen bleibt. Leicht geschieht eine fast vollkommene Umwandlung, sowohl bei  $360^\circ$  als bei  $440^\circ$ , in  $\text{RuCl}_3$  in einem Strom von Kohlenoxyd und Chlor mit letzterem im Überschuß, unter etwa 13facher Volumvergrößerung. Das Sesquichlorid löst sich bei längerer Digestion mit absolutem Alkohol (50 ccm auf 1 g Salz) in zugeschmolzenen Röhren mit äußerst intensiver Farbe (in dünnen Schichten violettrot); beim Eindunsten bleibt ein brauner Rückstand von Chlorid mit braunrotem Reflex. Mit wasserhaltigem Alkohol oder durch die Luftfeuchtigkeit wird die Lösung blauviolett, dann indigoblau, schneller bei  $60^\circ$ . Die blaue, leicht wasserlösliche Verbindung ist ein Oxychlorid  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_2$ , entstanden nach der Gleichung  $\text{RCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ . Das Kohlenoxyd wirkt wahrscheinlich günstig durch Bildung intermediärer, leicht durch Chlor zersetzbarer Kohlenoxydverbindungen des Ruthens. *Moraht.*

**Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen und Mangan,** von GUNTZ. (*Compt. rend.* 114, 115—117.)

Reines, durch Erhitzen von elektrolytischem Manganamalgam gewonnenes Mangan absorbiert bei  $400^\circ$  im Kohlenoxydstrom unter starkem Erglühen und Bildung von Oxydul und Kohle das Gas gemäß der Gleichung:  $\text{Mn} + \text{CO} = \text{MnO} + \text{C} \dots + 34.5$ . Ein analog bereitetes Eisen absorbiert bei Dunkelrotglut ebenfalls Kohlenoxyd unter Kohleausscheidung, aber mit gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure. Letztere entsteht durch Oxydation des überschüssigen CO durch das gebildete FeO, während MnO im CO-strom beständig ist; Mn zersetzt sogar  $\text{CO}_2$ :  $2\text{Mn} + \text{CO}_2 = 2\text{MnO} + \text{C}$ . Bei sehr hohen Wärmegraden wirken MnO, bezw. FeO und C unter Bildung von Metall und CO im umgekehrten Sinne aufeinander ein. *Moraht.*

**Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles.** a) Die Manganprobe, von L. SCHNEIDER. (*Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* (1892) 46.)

Verf. hat die von DEHAYES (*Jahresber. über d. Fortschr. in d. Chem.* (1878) 1062) empfohlene Methode zur Bestimmung des Mangans in Stahl und mangan-

Säuren, auch von kochendem Königswasser, nicht gelöst; es ist leicht durch Wasserstoff zu reduzieren; beim Glühen an der Luft zerfällt es in Sauerstoff und Metall, das sich beim Erkalten oberflächlich oxydiert. *Moraht.*

**Ein Vorlesungsversuch,** von THEODOR WILM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892), 217—219.)

Um die starke Absorption von Wasserstoff durch Palladium einem großen Publikum sichtbar zu machen, läßt Verfasser gereinigten trockenen Wasserstoff durch ein U-Rohr streichen, in welchem sich unten erhitzter Palladiumschwamm befindet, und welches am freien Ende durch einen Glashahn verschließbar ist. Beim Erkalten des Palladiums geht trotz des nunmehr geschlossenen Glashahnes die Wasserstoffentwicklung im KIPP'schen Apparat längere Zeit mit derselben Stärke weiter. *Moraht.*

**Einwirkung von Chlor auf Ruthenium: Sesquichlorid, Oxychlorid,** von A. JOLY. (*Compt. rend.* 114, 291—293.)

Entgegen der Annahme von CLAUS, daß im Chlorstrom erhitztes Ruthenium  $\text{RuCl}_3$  liefere, findet Verfasser, daß eine unvollständige Umwandlung in  $\text{RuCl}_3$  vor sich geht, während ein Teil des Ruthens unangegriffen bleibt. Leicht geschieht eine fast vollkommene Umwandlung, sowohl bei  $360^\circ$  als bei  $440^\circ$ , in  $\text{RuCl}_3$  in einem Strom von Kohlenoxyd und Chlor mit letzterem im Überschuß, unter etwa 13facher Volumvergrößerung. Das Sesquichlorid löst sich bei längerer Digestion mit absolutem Alkohol (50 ccm auf 1 g Salz) in zugeschmolzenen Röhren mit äußerst intensiver Farbe (in dünnen Schichten violettrot); beim Eindunsten bleibt ein brauner Rückstand von Chlorid mit braunrotem Reflex. Mit wasserhaltigem Alkohol oder durch die Luftfeuchtigkeit wird die Lösung blauviolett, dann indigoblau, schneller bei  $60^\circ$ . Die blaue, leicht wasserlösliche Verbindung ist ein Oxychlorid  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_2$ , entstanden nach der Gleichung  $\text{RCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ . Das Kohlenoxyd wirkt wahrscheinlich günstig durch Bildung intermediärer, leicht durch Chlor zersetzbarer Kohlenoxydverbindungen des Ruthens. *Moraht.*

**Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen und Mangan,** von GUNTZ. (*Compt. rend.* 114. 115—117.)

Reines, durch Erhitzen von elektrolytischem Manganamalgam gewonnenes Mangan absorbiert bei  $400^\circ$  im Kohlenoxydstrom unter starkem Erglühen und Bildung von Oxydul und Kohle das Gas gemäß der Gleichung:  $\text{Mn} + \text{CO} = \text{MnO} + \text{C} \dots + 34.5$ . Ein analog bereitetes Eisen absorbiert bei Dunkelrotglut ebenfalls Kohlenoxyd unter Kohleausscheidung, aber mit gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure. Letztere entsteht durch Oxydation des überschüssigen CO durch das gebildete FeO, während MnO im CO-strom beständig ist; Mn zersetzt sogar  $\text{CO}_2$ :  $2\text{Mn} + \text{CO}_2 = 2\text{MnO} + \text{C}$ . Bei sehr hohen Wärmegraden wirken MnO, bezw. FeO und C unter Bildung von Metall und CO im umgekehrten Sinne aufeinander ein. *Moraht.*

**Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles.** a) Die Manganprobe, von L. SCHNEIDER. (*Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* (1892) 46.)

Verf. hat die von DEHAYES (*Jahresber. über d. Fortschr. in d. Chem.* (1878) 1062) empfohlene Methode zur Bestimmung des Mangans in Stahl und mangan-

armen Eisensorten durch Oxydation des Mangans in salpetersaurer Lösung mittelst Bleisuperoxyd und Titration der hierbei entstehenden Übermangansäure einer Prüfung unterzogen. Bei Einhaltung folgender Vorschrift liefert diese Probe bis zu einem Maximalgehalt von etwa 2% Mangan sehr genaue Resultate. 2 g Probenmaterial werden in 200 ccm verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) gelöst, zum Kochen erhitzt und eine reichliche Menge Bleisuperoxyd zugegeben. Man kühlt darauf unter häufigem Umschwenken sofort ab und filtriert durch ein Asbestfilter mit Platinkonus. Das Filtrat wird bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd titriert, deren Gehalt mit titrierter Chamaeleonlösung ermittelt wurde. Bei chromhaltigem Stahl ist die Methode nicht anwendbar. Steigt der Mangangehalt in den zu untersuchenden Proben über 2%, so kann die Bestimmung desselben nach der VOLHARDSchen Methode (*Zeitschr. anal. Chem.* (1881) 271) erfolgen. *Meyer.*

**Über die Einwirkung von Kohlenstoff auf Natriumsulfat bei Gegenwart von Kieselsäure, von SCHEURER-KESTNER. (*Compt. rend.* 114. 117—120).**

Da erfahrungsgemäß bei der Darstellung von Wasserglas aus Alkalisulfat mehr als die doppelte Menge Kohle nötig ist, als der gewöhnlich angenommenen Gleichung  $2\text{R}_2\text{SO}_4 + \text{C} = 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{R}_2\text{O}$  entspricht, wurden die während des Vorganges entwickelten Produkte untersucht. Es entwichen Schwefel und ein Gemenge von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , und zwar letzteres zu 14.5, 20.9 und 27.0% bei Anwendung von 4, 5, 6 und 8 Teilen Holzkohle auf je 50 T.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SiO}_2$ . Die Reaktionsgleichung bei der Wasserglasbildung ist etwa folgende:  $3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{SiO}_2 + 5\text{C} = 3\text{S} + 4\text{CO}_2 + \text{CO} + 3(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$ . *Morait.*

**Über die Verwendbarkeit des Aluminiums zu Feldflaschen und anderen Gefäßen, von G. LUNGE und ERNST SCHMID. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 7.)**

Verfasser untersuchen quantitativ die Widerstandsfähigkeit des Aluminiumbleches gegen verschiedene Flüssigkeiten und finden im Gegensatz zu anderen Angaben, daß das Metall sich in den meisten für die praktische Verwendbarkeit des Metalles zunächst in Betracht kommenden, organische Körper enthaltenden Flüssigkeiten nur in sehr geringen Mengen löst, dagegen von Salpetersäure viel stärker, als bisher angenommen, angegriffen wird. *Rosenheim.*

**Bildung und Verhalten basischer Calciumphosphate und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke, von OTTO FOERSTER. (*Zeitschr. ang. Chem.* (1892) 13—22.)**

Verfasser versucht ohne Erfolg aus Phosphaten und Phosphorsäure durch alkalische Laugen oder schmelzende Alkalien, bezw. durch Zusammenschmelzen mit überschüssiger Basis das theoretisch mögliche Pentacalciumphosphat zu gewinnen und stellt auf Grund weiterer Versuche die Ansicht auf, daß unvorsichtiges Abkühlen oder Oxydation bei der Thomasschlacke die Umwandlung des für die Düngung wirksamen  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  derselben in unwirksames  $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$  bewirken. *Rosenheim.*

**Über die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases, von RUD. WEBER und E. SAUER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892) 70—75.)**

Verfasser haben verschiedene Glassorten auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und gebräuchliche Reagentien untersucht und gefunden, daß ein Glas,

armen Eisensorten durch Oxydation des Mangans in salpetersaurer Lösung mittelst Bleisuperoxyd und Titration der hierbei entstehenden Übermangansäure einer Prüfung unterzogen. Bei Einhaltung folgender Vorschrift liefert diese Probe bis zu einem Maximalgehalt von etwa 2% Mangan sehr genaue Resultate. 2 g Probenmaterial werden in 200 ccm verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) gelöst, zum Kochen erhitzt und eine reichliche Menge Bleisuperoxyd zugegeben. Man kühlt darauf unter häufigem Umschwenken sofort ab und filtriert durch ein Asbestfilter mit Platinkonus. Das Filtrat wird bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd titriert, deren Gehalt mit titrierter Chamaeleonlösung ermittelt wurde. Bei chromhaltigem Stahl ist die Methode nicht anwendbar. Steigt der Mangangehalt in den zu untersuchenden Proben über 2%, so kann die Bestimmung desselben nach der VOLHARDSchen Methode (*Zeitschr. anal. Chem.* (1881) 271) erfolgen. *Meyer.*

**Über die Einwirkung von Kohlenstoff auf Natriumsulfat bei Gegenwart von Kieselsäure, von SCHEURER-KESTNER. (*Compt. rend.* 114. 117—120).**

Da erfahrungsgemäß bei der Darstellung von Wasserglas aus Alkalisulfat mehr als die doppelte Menge Kohle nötig ist, als der gewöhnlich angenommenen Gleichung  $2\text{R}_2\text{SO}_4 + \text{C} = 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{R}_2\text{O}$  entspricht, wurden die während des Vorganges entwickelten Produkte untersucht. Es entwichen Schwefel und ein Gemenge von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , und zwar letzteres zu 14.5, 20.9 und 27.0% bei Anwendung von 4, 5, 6 und 8 Teilen Holzkohle auf je 50 T.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SiO}_2$ . Die Reaktionsgleichung bei der Wasserglasbildung ist etwa folgende:  $3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{SiO}_2 + 5\text{C} = 3\text{S} + 4\text{CO}_2 + \text{CO} + 3(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$ . *Morav.*

**Über die Verwendbarkeit des Aluminiums zu Feldflaschen und anderen Gefäßen, von G. LUNGE und ERNST SCHMID. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 7.)**

Verfasser untersuchen quantitativ die Widerstandsfähigkeit des Aluminiumbleches gegen verschiedene Flüssigkeiten und finden im Gegensatz zu anderen Angaben, daß das Metall sich in den meisten für die praktische Verwendbarkeit des Metalles zunächst in Betracht kommenden, organische Körper enthaltenden Flüssigkeiten nur in sehr geringen Mengen löst, dagegen von Salpetersäure viel stärker, als bisher angenommen, angegriffen wird. *Rosenheim.*

**Bildung und Verhalten basischer Calciumphosphate und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke, von OTTO FOERSTER. (*Zeitschr. ang. Chem.* (1892) 13—22.)**

Verfasser versucht ohne Erfolg aus Phosphaten und Phosphorsäure durch alkalische Laugen oder schmelzende Alkalien, bezw. durch Zusammenschmelzen mit überschüssiger Basis das theoretisch mögliche Pentacalciumphosphat zu gewinnen und stellt auf Grund weiterer Versuche die Ansicht auf, daß unvorsichtiges Abkühlen oder Oxydation bei der Thomasschlacke die Umwandlung des für die Düngung wirksamen  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_6$  derselben in unwirksames  $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_6)_2\text{CaO}$  bewirken. *Rosenheim.*

**Über die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases, von RUD. WEBER und E. SAUER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892) 70—75.)**

Verfasser haben verschiedene Glassorten auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und gebräuchliche Reagentien untersucht und gefunden, daß ein Glas,

welches auf 1 T. Kalk 1.3—1.5 T. Alkali enthielt, am widerstandsfähigsten ist; nur muß es auch einem Trisilikat entsprechend zusammengesetzt sein, also 6 T.  $\text{SiO}_2$  enthalten. Gläser mit höherem Kaligehalt sind leichter angreifbar, als Natrongläser; auch greift Wasser stärker an als Säuren, während selbst die besten Gläser, sowie Porzellan von Alkalien geätzt werden. Der Grad der Zersetzung durch Reagentien ist stets proportional derjenigen durch Wasser allein.

Moraht.

**Über die Beurteilung der Glasgefäße zu chemischem Gebrauche,** von F. MYLIUS und F. FOERSTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892) 97—99.)

Verfasser fanden durch Analyse des widerstandsfähigsten Glases einen Gehalt von  $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{Alkali} = 7.2 : 1 : 1.1$ , etwas abweichend von den Resultaten von WEBER und SAUER. Sie bestätigen das proportionale Verhalten der Zersetzbarkeit durch Wasser und Reagentien und kündigen die Fortsetzung ihrer Versuche an.

Moraht.

**Über die Einwirkung der Wärme auf Lösungen von Chromoxydsalzen** von W. N. HARTLEY. (*Chem. News.* 65, 15.)

Verfasser findet in einigen thermo-chemischen Angaben von M. A. RECOURA (*Compt. rend.* 112, 1439) eine Bestätigung seiner schon früher (*Proceed.* 33, 372) aus spektroskopischen Untersuchungen gezogenen Schlüsse, daß der Übergang der violetten Chromsalze in grüne nicht allein auf eine einfache Abspaltung von Wasser, sondern auf eine vollständige Veränderung der Konstitution zurückzuführen sei.

Rosenheim.

**Anleitung zu einer genauen und bequemen Dampfdichtebestimmungsmethode auch unter stark vermindertem Druck,** von C. SCHALL. (*Journ. pr. Chem.* 45, 134.)

Zusammenstellung der schon früher vom Verfasser veröffentlichten Resultate. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 919, 1701.) Die Methode beruht darauf, daß der Druck einer gewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz im Gaszustande mit dem durch Vergasung einer bekannten Substanz unter denselben Verhältnissen erzeugten Drucke verglichen wird. Als Vergleichssubstanz empfiehlt Verfasser die aus einer gewogenen Menge reinen Natriumcarbonates durch Schwefelsäure freigemachte Kohlensäure.

Rosenheim.

**Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter wässriger Lösungen; Anwendung auf Rohrzucker,** von RAOULT. (*Compt. rend.* 114, 268 bis 271.)

**Herstellung einer unveränderlichen Titerflüssigkeit zur Härtebestimmung des Wassers,** von M. H. COURTONNE. (*Mon. scient.* [4] 6, 23—26.)

Hofmann.

**Über die Mineralquellen von Aedepsos,** von A. K. DAMBERGIS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 99—107.)

Verfasser teilt die zahlreichen Thermen von Aedepsos in sechs Gruppen ein, von denen er eine jede auf ihre wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht hat.

Moraht.

welches auf 1 T. Kalk 1.3—1.5 T. Alkali enthielt, am widerstandsfähigsten ist; nur muß es auch einem Trisilikat entsprechend zusammengesetzt sein, also 6 T.  $\text{SiO}_2$  enthalten. Gläser mit höherem Kaligehalt sind leichter angreifbar, als Natrongläser; auch greift Wasser stärker an als Säuren, während selbst die besten Gläser, sowie Porzellan von Alkalien geätzt werden. Der Grad der Zersetzung durch Reagentien ist stets proportional derjenigen durch Wasser allein.

Moraht.

**Über die Beurteilung der Glasgefäße zu chemischem Gebrauche,** von F. MYLIUS und F. FOERSTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892) 97—99.)

Verfasser fanden durch Analyse des widerstandsfähigsten Glases einen Gehalt von  $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{Alkali} = 7.2 : 1 : 1.1$ , etwas abweichend von den Resultaten von WEBER und SAUER. Sie bestätigen das proportionale Verhalten der Zersetzbarkeit durch Wasser und Reagentien und kündigen die Fortsetzung ihrer Versuche an.

Moraht.

**Über die Einwirkung der Wärme auf Lösungen von Chromoxydsalzen** von W. N. HARTLEY. (*Chem. News.* 65, 15.)

Verfasser findet in einigen thermo-chemischen Angaben von M. A. RECOURA (*Compt. rend.* 112, 1439) eine Bestätigung seiner schon früher (*Proceed.* 33, 372) aus spektroskopischen Untersuchungen gezogenen Schlüsse, daß der Übergang der violetten Chromsalze in grüne nicht allein auf eine einfache Abspaltung von Wasser, sondern auf eine vollständige Veränderung der Konstitution zurückzuführen sei.

Rosenheim.

**Anleitung zu einer genauen und bequemen Dampfdichtebestimmungsmethode auch unter stark vermindertem Druck,** von C. SCHALL. (*Journ. pr. Chem.* 45, 134.)

Zusammenstellung der schon früher vom Verfasser veröffentlichten Resultate. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 919, 1701.) Die Methode beruht darauf, daß der Druck einer gewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz im Gaszustande mit dem durch Vergasung einer bekannten Substanz unter denselben Verhältnissen erzeugten Drucke verglichen wird. Als Vergleichssubstanz empfiehlt Verfasser die aus einer gewogenen Menge reinen Natriumcarbonates durch Schwefelsäure freigemachte Kohlensäure.

Rosenheim.

**Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter wässriger Lösungen; Anwendung auf Rohrzucker,** von RAOULT. (*Compt. rend.* 114, 268 bis 271.)

**Herstellung einer unveränderlichen Titerflüssigkeit zur Härtebestimmung des Wassers,** von M. H. COURTONNE. (*Mon. scient.* [4] 6, 23—26.)

Hofmann.

**Über die Mineralquellen von Aedepsos,** von A. K. DAMBERGIS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 99—107.)

Verfasser teilt die zahlreichen Thermen von Aedepsos in sechs Gruppen ein, von denen er eine jede auf ihre wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht hat.

Moraht.

**Der Ammoniakgehalt im Regenwasser und in der Atmosphäre, von A. MUNTZ. (*Compt. rend.* 114, 184—186.)**

A. MUNTZ und V. MARCANO fanden früher in den Regenniederschlägen tropischer Gegenden (im Mittel) 1.55 mgr. Ammoniak für den Liter, während der Regen in gemäßigten Klimaten nur 0.50 mgr. (im Mittel) pro Liter enthielt. A. MUNTZ wendet sich gegen die hohen Resultate von ALBERT-LÉVY und weist unter Benutzung der Resultate anderer Autoren die Nähe großer Städte als Ursache der hohen Ergebnisse des letzteren nach.

Moraht.

**Über die Veränderung der spezifischen Gewichte von Salpetersäure durch einen Gehalt an Untersalpetersäure von G. LUNGE und L. MARCHLEWSKI. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 10.)**

Während die für Schwefelsäure und Salzsäure aufgestellten Tabellen der spezifischen Gewichte auch ohne erhebliche Fehler für die etwas verunreinigten technischen Säuren brauchbar sind, verursacht bei der Salpetersäure schon ein geringer Gehalt an Untersalpetersäure eine bedeutende Abweichung. Die Verfasser haben diese untersucht und geben, da ein einfaches Zahlenverhältnis für die anzubringende Korrektur nicht existiert, eine Korrekturstabelle, die nach Bestimmung der Untersalpetersäure durch Permanganat den von dem spez. Gewicht zu machenden Abzug angiebt. Nach der von LUNGE und REY (*Zeitschr. angew. Chem.* (1891) 165) aufgestellten Tabelle findet man dann den wahren Gehalt an Salpetersäure.

Rosenheim.

**Zur gasvolumetrischen Jod- und Säurebestimmung, von ANTON BAUMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 71.)**

Vorschriften für das Arbeiten nach der vom Verf. früher angegebenen Methode (*Zeitschr. angew. Chem.* (1891), 207 und 450): Bildung von unterjodiger Säure durch Vermischung einer Jodlösung mit einer alkalischen Flüssigkeit und Zersetzung derselben im Entstehungszustande durch Wasserstoffsuperoxyd.

Rosenheim.

**Über die jodometrische Bestimmung von Chlorsäure in Chloraten, von G. MC. GOWAN. (*Journ. chem. soc.* (1892), 87.)**

Die zur jodometrischen Bestimmung der Chlorate vom Verf. empfohlene Methode ist eine Modifikation des BUNSENSchen Verfahrens und unterscheidet sich von der von KONINCK und NIHOUL (*Zeitschr. angew. Chem.* (1890) 477) angegebenen Methode nur durch die Anordnung des Apparates, welchen Verf. schon zur Bestimmung von Nitraten mit Erfolg verwandt hatte (*Transact.* (1891), 59, 531) und durch die Benutzung von wässriger an Stelle von gasförmiger Salzsäure. Die abgewogene Probe wird in einem mit Gaszuleitungsrohr und Trichter versehenen Kolben in 8 bis 10 ccm Wasser gelöst, ebensoviel reine konz. Salzsäure zugegeben und im Kohlensäurestrom erhitzt. Ist die Lösung farblos geworden, so läßt man noch etwas Salzsäure (1:2) zufließen und kocht von neuem. Das in der Vorlage aus Jodkaliumlösung ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfatlösung gemessen. Am Apparat sind alle Kautschukverbindungen vermieden. Die angeführten Beleganalysen — welche teilweise beachtenswerte Differenzen mit der Theorie aufweisen — führen den Verf. im Gegensatz zu den Beobachtungen von FINKENER zu dem Schlusse, daß bei der Destillation von

**Der Ammoniakgehalt im Regenwasser und in der Atmosphäre, von A. MUNTZ. (*Compt. rend.* 114, 184—186.)**

A. MUNTZ und V. MARCANO fanden früher in den Regenniederschlägen tropischer Gegenden (im Mittel) 1.55 mgr. Ammoniak für den Liter, während der Regen in gemäßigten Klimaten nur 0.50 mgr. (im Mittel) pro Liter enthielt. A. MUNTZ wendet sich gegen die hohen Resultate von ALBERT-LÉVY und weist unter Benutzung der Resultate anderer Autoren die Nähe großer Städte als Ursache der hohen Ergebnisse des letzteren nach.

Moraht.

**Über die Veränderung der spezifischen Gewichte von Salpetersäure durch einen Gehalt an Untersalpetersäure von G. LUNGE und L. MARCHLEWSKI. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 10.)**

Während die für Schwefelsäure und Salzsäure aufgestellten Tabellen der spezifischen Gewichte auch ohne erhebliche Fehler für die etwas verunreinigten technischen Säuren brauchbar sind, verursacht bei der Salpetersäure schon ein geringer Gehalt an Untersalpetersäure eine bedeutende Abweichung. Die Verfasser haben diese untersucht und geben, da ein einfaches Zahlenverhältnis für die anzubringende Korrektur nicht existiert, eine Korrektortabelle, die nach Bestimmung der Untersalpetersäure durch Permanganat den von dem spez. Gewicht zu machenden Abzug angiebt. Nach der von LUNGE und REY (*Zeitschr. angew. Chem.* (1891) 165) aufgestellten Tabelle findet man dann den wahren Gehalt an Salpetersäure.

Rosenheim.

**Zur gasvolumetrischen Jod- und Säurebestimmung, von ANTON BAUMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 71.)**

Vorschriften für das Arbeiten nach der vom Verf. früher angegebenen Methode (*Zeitschr. angew. Chem.* (1891), 207 und 450): Bildung von unterjodiger Säure durch Vermischung einer Jodlösung mit einer alkalischen Flüssigkeit und Zersetzung derselben im Entstehungszustande durch Wasserstoffsuperoxyd.

Rosenheim.

**Über die jodometrische Bestimmung von Chlorsäure in Chloraten, von G. MC. GOWAN. (*Journ. chem. soc.* (1892), 87.)**

Die zur jodometrischen Bestimmung der Chlorate vom Verf. empfohlene Methode ist eine Modifikation des BUNSENSchen Verfahrens und unterscheidet sich von der von KONINCK und NIHOUL (*Zeitschr. angew. Chem.* (1890) 477) angegebenen Methode nur durch die Anordnung des Apparates, welchen Verf. schon zur Bestimmung von Nitraten mit Erfolg verwandt hatte (*Transact.* (1891), 59, 531) und durch die Benutzung von wässriger an Stelle von gasförmiger Salzsäure. Die abgewogene Probe wird in einem mit Gaszuleitungsrohr und Trichter versehenen Kolben in 8 bis 10 ccm Wasser gelöst, ebensoviel reine konz. Salzsäure zugegeben und im Kohlensäurestrom erhitzt. Ist die Lösung farblos geworden, so läßt man noch etwas Salzsäure (1:2) zufließen und kocht von neuem. Das in der Vorlage aus Jodkaliumlösung ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfatlösung gemessen. Am Apparat sind alle Kautschukverbindungen vermieden. Die angeführten Beleganalysen — welche teilweise beachtenswerte Differenzen mit der Theorie aufweisen — führen den Verf. im Gegensatz zu den Beobachtungen von FINKENER zu dem Schlusse, daß bei der Destillation von

chlorsauren Salzen mit Salzsäure in der That auf 1 Molekül Chlorat genau 3 Moleküle Chlor freigemacht werden. *Meyer.*

**Quantitative Trennung der Barytgruppe,** von A. GNITTNER. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 73.)

Prüfung der Empfindlichkeit der Umsetzung von Baryumsalzen mit Gipslösung und Kaliumchromat; letzteres wird vom Verf. bevorzugt.

*Rosenheim.*

**Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom,** von P. JANNASCH und P. ETZ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892), 124—127.)

II. Die Trennung von Wismut und Blei. Die gefällten und getrockneten Metallsulfide werden durch mäßiges Erhitzen in einem Bromluftstrom in die Bromide übergeführt. Das leicht flüchtige Wismutbromid wurde in Salpetersäure aufgefangen, während das geschmolzene Bromblei quantitativ zurückblieb. Letzteres wurde entweder direkt oder als Sulfat gewogen, während das Wismut als Oxyd bestimmt ward. Im Bleibromid liefs sich kein Wismut und in der Vorlage kein Blei nachweisen. Zum Gelingen der Trennung ist ein starker Bromstrom und ein schnelles Verarbeiten des gefällten Sulfidgemisches nötig um die Bildung basischen Wismutsalzes zu vermeiden.

*Morav.*

**Über die Bestimmung des Schwefels in anorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben im Sauerstoffstrom bei Glühtemperatur und Auffangen der gebildeten Oxydationsprodukte in einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd,** von P. JANNASCH und V. WASOWICZ. (*Journ. pr. Chem.* 45, 95.)

Änderung des schon früher (*Journ. pr. Chem.* 41, 574) angegebenen Aufschlufsverfahrens: Statt Bromwasser dient eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zur Aufnahme der Zersetzungsprodukte.

*Rosenheim.*

**Über die Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz und in bleihaltigen Mineralien,** von P. JANNASCH und K. ASCHOFF. (*Journ. pr. Chem.* 45, 103.)

Obige Methode ist bei bleihaltigen Sulfiden nur unter Beobachtung von Vorsichtsmafsregeln anwendbar.

*Rosenheim.*

**Einfache Methode zur quantitativen Analyse des Bleiglanzes,** von P. JANNASCH. (*Journ. pr. Chem.* 45, 110.)

Näheres im Original.

*Rosenheim.*

**Bemerkung über die Molybdänsäurereaktion auf Wasserstoffsuperoxyd,** von M. G. DENIGÈS. (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 4.)

Verfasser empfiehlt als haltbares Reagens eine Lösung von 10 g Ammoniummolybdat in 100 ccm Wasser, zu der man in einzelnen Portionen unter Abkühlen 100 ccm reine Schwefelsäure setzt. Zum Gebrauche erwärmt man einige ccm der Mischung bis zur Entfärbung und fügt die zu prüfende Lösung zu, worauf bei Gegenwart von  $H_2O_2$  eine gelbe Färbung eintritt.

*Hofmann.*

chlorsauren Salzen mit Salzsäure in der That auf 1 Molekül Chlorat genau 3 Moleküle Chlor freigemacht werden. *Meyer.*

**Quantitative Trennung der Barytgruppe,** von A. GNITTNER. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 73.)

Prüfung der Empfindlichkeit der Umsetzung von Baryumsalzen mit Gipslösung und Kaliumchromat; letzteres wird vom Verf. bevorzugt.

*Rosenheim.*

**Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom,** von P. JANNASCH und P. ETZ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892), 124—127.)

II. Die Trennung von Wismut und Blei. Die gefällten und getrockneten Metallsulfide werden durch mäßiges Erhitzen in einem Bromluftstrom in die Bromide übergeführt. Das leicht flüchtige Wismutbromid wurde in Salpetersäure aufgefangen, während das geschmolzene Bromblei quantitativ zurückblieb. Letzteres wurde entweder direkt oder als Sulfat gewogen, während das Wismut als Oxyd bestimmt ward. Im Bleibromid liefs sich kein Wismut und in der Vorlage kein Blei nachweisen. Zum Gelingen der Trennung ist ein starker Bromstrom und ein schnelles Verarbeiten des gefällten Sulfidgemisches nötig um die Bildung basischen Wismutsalzes zu vermeiden.

*Moravt.*

**Über die Bestimmung des Schwefels in anorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben im Sauerstoffstrom bei Glühtemperatur und Auffangen der gebildeten Oxydationsprodukte in einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd,** von P. JANNASCH und V. WASOWICZ. (*Journ. pr. Chem.* 45, 95.)

Änderung des schon früher (*Journ. pr. Chem.* 41, 574) angegebenen Aufschlufsverfahrens: Statt Bromwasser dient eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zur Aufnahme der Zersetzungsprodukte.

*Rosenheim.*

**Über die Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz und in bleihaltigen Mineralien,** von P. JANNASCH und K. ASCHOFF. (*Journ. pr. Chem.* 45, 103.)

Obige Methode ist bei bleihaltigen Sulfiden nur unter Beobachtung von Vorsichtsmafsregeln anwendbar.

*Rosenheim.*

**Einfache Methode zur quantitativen Analyse des Bleiglanzes,** von P. JANNASCH. (*Journ. pr. Chem.* 45, 110.)

Näheres im Original.

*Rosenheim.*

**Bemerkung über die Molybdänsäurereaktion auf Wasserstoffsuperoxyd,** von M. G. DENIGÈS. (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 4.)

Verfasser empfiehlt als haltbares Reagens eine Lösung von 10 g Ammoniummolybdat in 100 ccm Wasser, zu der man in einzelnen Portionen unter Abkühlen 100 ccm reine Schwefelsäure setzt. Zum Gebrauche erwärmt man einige ccm der Mischung bis zur Entfärbung und fügt die zu prüfende Lösung zu, worauf bei Gegenwart von  $H_2O_2$  eine gelbe Färbung eintritt.

*Hofmann.*

**Über die quantitative Bestimmung von Molybdän, von E. PÉCHARD.**  
(*Compt. rend.* 114. 173—175.)

Weit besser zur Bestimmung des Molybdäns in Molybdaten als die Fällung als Schwefelmolybdän eignet sich folgende Methode: Beim mäßigen Erwärmen eines Alkalimolybdates (bis  $440^{\circ}$ ) im Salzsäurestrom sublimiert die Verbindung  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$  in langen weissen Nadeln quantitativ in den vorderen Teil des Rohres über, während Alkalichlorid völlig im Schiffchen zurückbleibt. Das Sublimat hinterläßt nach dem Eindampfen quantitativ Molybdänsäure; im Falle eines durch teilweise Reduktion gebildeten wasserunlöslichen Sublimats hat man das Rohr nur mit salpetersäurehaltigem Wasser auszuwaschen. Bei Analyse von Ammonmolybdaten genügen  $440^{\circ}$ , um das Ammoniak vollständig auszutreiben. Da Wolframate kein flüchtiges Sublimat bilden, eignet sich die Methode auch zur Trennung und Bestimmung des Molybdäns in Gemengen mit Wolframat. Die gegebenen Analysen sind sehr genau.

Moraht.

**Über die quantitative Bestimmung von Molybdän, von E. PÉCHARD.**  
(*Compt. rend.* 114. 173—175.)

Weit besser zur Bestimmung des Molybdäns in Molybdaten als die Fällung als Schwefelmolybdän eignet sich folgende Methode: Beim mäßigen Erwärmen eines Alkalimolybdates (bis  $440^{\circ}$ ) im Salzsäurestrom sublimiert die Verbindung  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$  in langen weissen Nadeln quantitativ in den vorderen Teil des Rohres über, während Alkalichlorid völlig im Schiffchen zurückbleibt. Das Sublimat hinterläßt nach dem Eindampfen quantitativ Molybdänsäure; im Falle eines durch teilweise Reduktion gebildeten wasserunlöslichen Sublimats hat man das Rohr nur mit salpetersäurehaltigem Wasser auszuwaschen. Bei Analyse von Ammonmolybdaten genügen  $440^{\circ}$ , um das Ammoniak vollständig auszutreiben. Da Wolframate kein flüchtiges Sublimat bilden, eignet sich die Methode auch zur Trennung und Bestimmung des Molybdäns in Gemengen mit Wolframat. Die gegebenen Analysen sind sehr genau.

Moraht.

## Tschermak's Theorie der Chlorit-Gruppe und ihre Alternative.

Von

F. W. CLARKE.<sup>1</sup>

In den Glimmern, Vermikuliten, der Clintonitgruppe und den Chloriten begegnen wir einer grossen Zahl von Mineralien mit ähnlichen Eigenschaften. Alle sind wahrscheinlich monoklin, alle besitzen gewöhnlich blätterige Struktur, und innerhalb gewisser Grenzen vertreten sie einander in ihrer Zusammensetzung. Die Ähnlichkeiten zwischen ihnen in der äusseren Erscheinung sind sehr grosse, und es ist deshalb eine gerechtfertigte Vermutung, dass sie auch gleiche Konstitution besitzen. Eine befriedigende Erklärung ihrer chemischen Struktur ist nötig, um ihre offenbare Verwandtschaft deutlich hervorzuheben; zugleich muss sie allgemein genug sein, um alle einzelnen Arten in eine einzige bestimmte Theorie einzuschliessen. Die Aufgabe ist leicht gestellt, aber ihre Lösung kann nur langsam erreicht werden. Wie andere ähnliche Aufgaben muss sie gelöst werden durch stufenweise Annäherung, und jeder Fortschritt zur Ordnung ist ein Gewinn, selbst wenn er nicht absolut entscheidend ist.

Unter den Forschern, welche unsere Kenntnis dieser Mineralien gefördert haben, kann keiner grösseres Vertrauen beanspruchen, als Professor TSCHERMAK. Seine aufeinanderfolgenden Abhandlungen über die Glimmer-, Clintonit- und Chlorit-Gruppe brachten stets grosse Fortschritte mit sich; und ob nun seine Auslegungen endgültig bestätigt oder verlassen werden, sie sind nichtsdestoweniger von wirklichem Wert für die Entwicklung unserer Kenntnis gewesen.

In seiner letzten Abhandlung<sup>2</sup> sucht Professor TSCHERMAK die chemische Struktur der Chlorite zu erklären und vermehrt das gültige Beweismaterial in höchst bewundernswerter Weise. Er teilt diese Gruppe von Mineralien in zwei Untergruppen ein, welche er Orthochlorite, bezw. Leptochlorite nennt, und für jede Einreihung wird eine besondere Begründung gebracht. Die Orthochlorite, welche Pennin, Klinochlor, Leuchtenbergit, Prochlorit und Korundophilite umfassen, werden einfach als Mischungen zweier Endprodukte,

---

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

<sup>2</sup> Die Chloritgruppe, 2. Teil, *Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien*, 19. Febr. 1891.

## Tschermak's Theorie der Chlorit-Gruppe und ihre Alternative.

Von

F. W. CLARKE.<sup>1</sup>

In den Glimmern, Vermikuliten, der Clintonitgruppe und den Chloriten begegnen wir einer grossen Zahl von Mineralien mit ähnlichen Eigenschaften. Alle sind wahrscheinlich monoklin, alle besitzen gewöhnlich blätterige Struktur, und innerhalb gewisser Grenzen vertreten sie einander in ihrer Zusammensetzung. Die Ähnlichkeiten zwischen ihnen in der äusseren Erscheinung sind sehr grosse, und es ist deshalb eine gerechtfertigte Vermutung, dass sie auch gleiche Konstitution besitzen. Eine befriedigende Erklärung ihrer chemischen Struktur ist nötig, um ihre offenbare Verwandtschaft deutlich hervorzuheben; zugleich muss sie allgemein genug sein, um alle einzelnen Arten in eine einzige bestimmte Theorie einzuschliessen. Die Aufgabe ist leicht gestellt, aber ihre Lösung kann nur langsam erreicht werden. Wie andere ähnliche Aufgaben muss sie gelöst werden durch stufenweise Annäherung, und jeder Fortschritt zur Ordnung ist ein Gewinn, selbst wenn er nicht absolut entscheidend ist.

Unter den Forschern, welche unsere Kenntnis dieser Mineralien gefördert haben, kann keiner grösseres Vertrauen beanspruchen, als Professor TSCHERMAK. Seine aufeinanderfolgenden Abhandlungen über die Glimmer-, Clintonit- und Chlorit-Gruppe brachten stets grosse Fortschritte mit sich; und ob nun seine Auslegungen endgültig bestätigt oder verlassen werden, sie sind nichtsdestoweniger von wirklichem Wert für die Entwicklung unserer Kenntnis gewesen.

In seiner letzten Abhandlung<sup>2</sup> sucht Professor TSCHERMAK die chemische Struktur der Chlorite zu erklären und vermehrt das gültige Beweismaterial in höchst bewundernswerter Weise. Er teilt diese Gruppe von Mineralien in zwei Untergruppen ein, welche er Orthochlorite, bezw. Leptochlorite nennt, und für jede Einreihung wird eine besondere Begründung gebracht. Die Orthochlorite, welche Pennin, Klinochlor, Leuchtenbergit, Prochlorit und Korundophilite umfassen, werden einfach als Mischungen zweier Endprodukte,

---

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

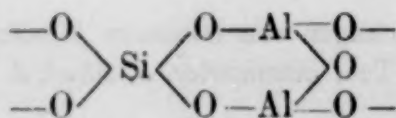
<sup>2</sup> Die Chloritgruppe, 2. Teil, *Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien*, 19. Febr. 1891.

Serpentin und Amesit, betrachtet; und so weit man lediglich die endgültige Zusammensetzung der Mineralien betrachtet, ist die Auslegung ganz befriedigend. In Bezug auf theoretische Gründe läßt sie einiges zu wünschen übrig, wie später hervortreten wird. Die Leptochlorite indes, oder die Chlorite außer der Hauptreihe lassen sich weniger leicht behandeln; und für sie werden im Anschluß an das Serpentin- und Amesit-Molekül noch vier andere Fundamentalverbindungen angenommen, nämlich zwei Abkömmlinge des Amesits, Strigovit und Chloritoid. Sechs Molekültypen sind im ganzen zu Grunde gelegt, welche durch Mischungen in verschiedenen Verhältnissen alle Arten erklären. Halb empirisch geschrieben, sind diese Moleküle die folgenden:

Serpentin	Sp.	$\text{MgSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2 \cdot (\text{MgOH})_2$
Amesit	At.	$\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_2 \cdot (\text{MgOH})_2$
„ 1 Abkömmling	At.'	$\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{MgOH}$
„ 2 „	At."	$\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_4$
Strigovit	St.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_2 \cdot (\text{MgOH})_2$
Chloritoid	Ct.	$\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{Mg}$

Von diesen Verbindungen sind vier durch bekannte Mineralien repräsentiert; immerhin stützen sich die Formeln des Amesits und Strigovits nur auf je eine einzige Analyse und zwei Verbindungen, die Moleküle At.' und At.", sind hypothetisch. Empirisch entsprechen alle Chlorite von wohlausgeprägtem Charakter in ihrer Zusammensetzung Mischungen dieser sechs Moleküle, aber einige verwandte Mineralien, wie z. B. Epichlorit und Stilpnomelan, finden hierdurch noch keine Erklärung und müssen noch eingereiht werden.

Auf den ersten Blick scheinen die sechs Moleküle, wie sie oben geschrieben sind, auffallend gleich in ihrer Form zu sein. Aber wenn sie nach TSCHERMAK strukturgemäß geschrieben werden, so erscheinen sie ziemlich unähnlich. Serpentin erweist sich dann als ein Salz der Säure  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ . Amesit mit seinen zwei Abkömmlingen und Chloritoid erscheinen als basische Orthosilikate. Strigovit ergibt sich als ein Salz der Säure  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$ . Das heißt, drei verschiedene Kieselsäuren sind in TSCHERMAK's Theorie einbegriffen, und die zuerst auftretende Einfachheit des Schemas verschwindet. Indessen wird von allen sechs Molekülen, mit einziger Ausnahme des nicht aluminiumhaltigen Serpentin, vorausgesetzt, daß sie den Strukturkern

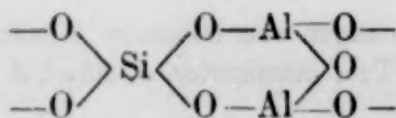


Serpentin und Amesit, betrachtet; und so weit man lediglich die endgültige Zusammensetzung der Mineralien betrachtet, ist die Auslegung ganz befriedigend. In Bezug auf theoretische Gründe läßt sie einiges zu wünschen übrig, wie später hervortreten wird. Die Leptochlorite indes, oder die Chlorite außer der Hauptreihe lassen sich weniger leicht behandeln; und für sie werden im Anschluß an das Serpentin- und Amesit-Molekül noch vier andere Fundamentalverbindungen angenommen, nämlich zwei Abkömmlinge des Amesits, Strigovit und Chloritoid. Sechs Molekültypen sind im ganzen zu Grunde gelegt, welche durch Mischungen in verschiedenen Verhältnissen alle Arten erklären. Halb empirisch geschrieben, sind diese Moleküle die folgenden:

Serpentin	Sp.	$\text{MgSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2 \cdot (\text{MgOH})_2$
Amesit	At.	$\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_2 \cdot (\text{MgOH})_2$
„ 1 Abkömmling	At.'	$\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{MgOH}$
„ 2 „	At."	$\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_4$
Strigovit	St.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_2 \cdot (\text{MgOH})_2$
Chloritoid	Ct.	$\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{Mg}$

Von diesen Verbindungen sind vier durch bekannte Mineralien repräsentiert; immerhin stützen sich die Formeln des Amesits und Strigovits nur auf je eine einzige Analyse und zwei Verbindungen, die Moleküle At.' und At.", sind hypothetisch. Empirisch entsprechen alle Chlorite von wohlausgeprägtem Charakter in ihrer Zusammensetzung Mischungen dieser sechs Moleküle, aber einige verwandte Mineralien, wie z. B. Epichlorit und Stilpnomelan, finden hierdurch noch keine Erklärung und müssen noch eingereiht werden.

Auf den ersten Blick scheinen die sechs Moleküle, wie sie oben geschrieben sind, auffallend gleich in ihrer Form zu sein. Aber wenn sie nach TSCHERMAK strukturgemäß geschrieben werden, so erscheinen sie ziemlich unähnlich. Serpentin erweist sich dann als ein Salz der Säure  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ . Amesit mit seinen zwei Abkömmlingen und Chloritoid erscheinen als basische Orthosilikate. Strigovit ergibt sich als ein Salz der Säure  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$ . Das heißt, drei verschiedene Kieselsäuren sind in TSCHERMAK's Theorie einbegriffen, und die zuerst auftretende Einfachheit des Schemas verschwindet. Indessen wird von allen sechs Molekülen, mit einziger Ausnahme des nicht aluminiumhaltigen Serpentin, vorausgesetzt, daß sie den Strukturkern



enthalten, von dem die offenbaren Ähnlichkeiten der Chlorite herühren mögen. Durch Chloritoid werden die Chlorite mit der Clintonitgruppe in eine Reihe gebracht, doch mit den Glimmern, wenigstens wie TSCHERMAK die letzteren bisher ausgelegt hat, treten keine besonderen Analogien in der Struktur hervor.

Angenommen, daß TSCHERMAK's Theorie die bekannten That-sachen so vollkommen erklärt, wie er glaubt, so entsteht jetzt die Frage, ob seine Auslegungsweise die einzig mögliche ist. Wenn das der Fall ist, so ist die Aufgabe über die Chloritgruppe gelöst, und eine Kontroverse ist nicht am Platze. Doch wenn andere Schemata aufgestellt werden können, welche den That-sachen ebenso-gut entsprechen, so wird eine weitere Untersuchung notwendig. Aufser durch Beschaffung neuen experimentellen Beweismaterials können wir rivalisierende Systeme auch auf theoretischem Wege erörtern, und das System, welches das einfachste, allgemeinste und am besten durch Analogien unterstützte ist, wird dann den Vorzug verdienen. Schliesslich muß die Aufgabe natürlich mit Hülfe des Versuchs angefaßt werden, durch den allein die streitige Frage endgültig beigelegt werden kann.

In verschiedenen früheren Abhandlungen, von denen einige gemeinschaftlich mit anderen veröffentlicht worden sind,<sup>1</sup> habe ich die Hypothese aufzustellen gesucht, daß die mehr komplexen Silikate nichts als Substitutions-Abkömmlinge von normalen Salzen sind. Zum Beispiel lassen sich manche Mineralien leicht und natürlich darstellen als in solcher Weise abgeleitet von der normalen Aluminium-verbinding  $Al_4(SiO_4)_3$ , indem der Reihe nach Aluminiumatome äquivalent durch andere Atome oder Gruppen ersetzt sind. Unter diesen Mineralien scheinen die Glimmer eine ansehnliche Familie zu bilden, und als zu ihnen gehörig fand man die Clintonitgruppe und einige Vermikulite. Auf diese Familie werde ich später zurück-kommen.

In zwei ganz neuen Abhandlungen haben SCHNEIDER und ich versucht, durch experimentelle Methoden einiges positive Beweis-material zum Aufschluß der Natur der Chlorite zu erlangen. Daß unsere Resultate nicht endgültig sind, und daß TSCHERMAK's Kritik derselben vollkommen berechtigt ist, erkenne ich gerne an, und doch haben wir Anhaltspunkte gefunden, welche nicht ohne Bedeutung

---

<sup>1</sup> Siehe *U. S. geol. Survey Bull.* No. 27, 42, 60, 64 und 78. Ebenso *Amer. Journ. of Sc.* (September 1891).

enthalten, von dem die offenbaren Ähnlichkeiten der Chlorite herühren mögen. Durch Chloritoid werden die Chlorite mit der Clintonitgruppe in eine Reihe gebracht, doch mit den Glimmern, wenigstens wie TSCHERMAK die letzteren bisher ausgelegt hat, treten keine besonderen Analogien in der Struktur hervor.

Angenommen, daß TSCHERMAK's Theorie die bekannten That-sachen so vollkommen erklärt, wie er glaubt, so entsteht jetzt die Frage, ob seine Auslegungsweise die einzig mögliche ist. Wenn das der Fall ist, so ist die Aufgabe über die Chloritgruppe gelöst, und eine Kontroverse ist nicht am Platze. Doch wenn andere Schemata aufgestellt werden können, welche den That-sachen ebenso-gut entsprechen, so wird eine weitere Untersuchung notwendig. Aufser durch Beschaffung neuen experimentellen Beweismaterials können wir rivalisierende Systeme auch auf theoretischem Wege erörtern, und das System, welches das einfachste, allgemeinste und am besten durch Analogien unterstützte ist, wird dann den Vorzug verdienen. Schliesslich muß die Aufgabe natürlich mit Hülfe des Versuchs angefaßt werden, durch den allein die streitige Frage endgültig beigelegt werden kann.

In verschiedenen früheren Abhandlungen, von denen einige gemeinschaftlich mit anderen veröffentlicht worden sind,<sup>1</sup> habe ich die Hypothese aufzustellen gesucht, daß die mehr komplexen Silikate nichts als Substitutions-Abkömmlinge von normalen Salzen sind. Zum Beispiel lassen sich manche Mineralien leicht und natürlich darstellen als in solcher Weise abgeleitet von der normalen Aluminium-verbinding  $Al_4(SiO_4)_3$ , indem der Reihe nach Aluminiumatome äquivalent durch andere Atome oder Gruppen ersetzt sind. Unter diesen Mineralien scheinen die Glimmer eine ansehnliche Familie zu bilden, und als zu ihnen gehörig fand man die Clintonitgruppe und einige Vermikulite. Auf diese Familie werde ich später zurück-kommen.

In zwei ganz neuen Abhandlungen haben SCHNEIDER und ich versucht, durch experimentelle Methoden einiges positive Beweis-material zum Aufschluß der Natur der Chlorite zu erlangen. Daß unsere Resultate nicht endgültig sind, und daß TSCHERMAK's Kritik derselben vollkommen berechtigt ist, erkenne ich gerne an, und doch haben wir Anhaltspunkte gefunden, welche nicht ohne Bedeutung

---

<sup>1</sup> Siehe *U. S. geol. Survey Bull.* No. 27, 42, 60, 64 und 78. Ebenso *Amer. Journ. of Sc.* (September 1891).

sind. Wir sind noch mit der Untersuchung der Reaktion zwischen trockener Chlorwasserstoffsäure und den Magnesiumhydroxyd-Silikaten beschäftigt, und wir hoffen, zur rechten Zeit ihren thatsächlichen Charakter und eigentümlichen Verlauf festzustellen. Bis jetzt indes haben wir jedesmal bei einem wirklichen Chlorit, den wir untersuchten, und ebenso beim Serpentin gefunden, daß die chemische Konstitution dargestellt werden kann durch eine Mischung von Molekülen von der allgemeinen Formel  $Mg_2(SiO_4)_2R'_4$ , in welcher  $R'$  entweder  $AlH_2O_2$ ,  $MgOH$  oder  $H$  sein kann, natürlich mit dem gewöhnlichen äquivalenten Ersatz von Aluminium und Magnesium durch drei- und zweiwertiges Eisen. Diese Moleküle sind augenscheinlich Substitutionsderivate der normalen Olivin-Verbindung, wenn die gewöhnliche Formel des letzteren verdoppelt und als  $Mg_4(SiO_4)_2$  aufgestellt wird. Da wir das wirkliche Molekulargewicht irgend eines Metallsilikates nicht kennen, so ist diese Verdoppelung der einfachsten möglichen Formel vollkommen zulässig; ein Grund dafür wird später gebracht werden. Es ist dann aber hier, wenigstens für ein paar Chlorite, ein Schema der Auslegung ganz anders als das von TSCHERMAK gegeben, und wir haben zu entscheiden, ob es ebenso genau und ebenso allgemein ist.

Unter Benutzung von TSCHERMAK'S Abhandlung als Grundlage der Vergleichung und bei Erörterung zunächst nur derjenigen Analysen, die auch TSCHERMAK besprochen hat, finde ich, daß alle seine Arten von Orthochloriten, außer Corundophililit und Amesit, sich streng auf den oben angegebenen Formeltypus reduzieren lassen. Mit Ausnahme von Amesit, welcher später einmal besonders betrachtet werden wird, kann jeder Orthochlorit geschrieben werden  $R''_2(SiO_4)_2R'_4$ , mit wechselnden Beziehungen zwischen den verschiedenen Komponenten, die insgesamt durch  $R'_4$  repräsentiert werden. In der That sind TSCHERMAK'S Formeln und die meinigen, obwohl ganz unähnlich, doch eigentümlich analog, wie das folgende Schema, das sich auf seine Klassifikation der Orthochlorite stützt, deutlich zeigt. Seine Einteilung der Untergruppe ist folgende:

Pennin	$Sp_2At_2$ bis $SpAt$
Clinochlor	$SpAt$ bis $Sp_2At_3$
Prochlorit	$Sp_2At_3$ bis $Sp_3At_7$
Corundophililit	$Sp_3At_7$ bis $SpAt_4$

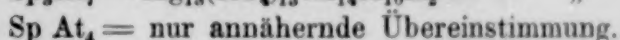
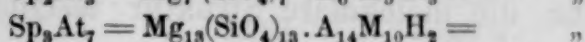
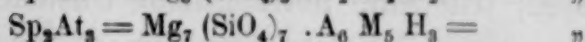
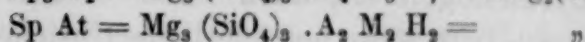
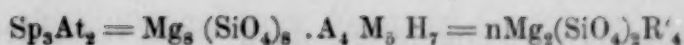
Wenn man diese Ausdrücke umformt und der Kürze wegen  $AlH_2O_2 = A$  und  $MgOH = M$  schreibt, so erhalten wir:

sind. Wir sind noch mit der Untersuchung der Reaktion zwischen trockener Chlorwasserstoffsäure und den Magnesiumhydroxyd-Silikaten beschäftigt, und wir hoffen, zur rechten Zeit ihren thatsächlichen Charakter und eigentümlichen Verlauf festzustellen. Bis jetzt indes haben wir jedesmal bei einem wirklichen Chlorit, den wir untersuchten, und ebenso beim Serpentin gefunden, daß die chemische Konstitution dargestellt werden kann durch eine Mischung von Molekülen von der allgemeinen Formel  $Mg_2(SiO_4)_2R'_4$ , in welcher  $R'$  entweder  $AlH_2O_2$ ,  $MgOH$  oder  $H$  sein kann, natürlich mit dem gewöhnlichen äquivalenten Ersatz von Aluminium und Magnesium durch drei- und zweiwertiges Eisen. Diese Moleküle sind augenscheinlich Substitutionsderivate der normalen Olivin-Verbindung, wenn die gewöhnliche Formel des letzteren verdoppelt und als  $Mg_4(SiO_4)_2$  aufgestellt wird. Da wir das wirkliche Molekulargewicht irgend eines Metallsilikates nicht kennen, so ist diese Verdoppelung der einfachsten möglichen Formel vollkommen zulässig; ein Grund dafür wird später gebracht werden. Es ist dann aber hier, wenigstens für ein paar Chlorite, ein Schema der Auslegung ganz anders als das von TSCHERMAK gegeben, und wir haben zu entscheiden, ob es ebenso genau und ebenso allgemein ist.

Unter Benutzung von TSCHERMAK'S Abhandlung als Grundlage der Vergleichung und bei Erörterung zunächst nur derjenigen Analysen, die auch TSCHERMAK besprochen hat, finde ich, daß alle seine Arten von Orthochloriten, außer Corundophililit und Amesit, sich streng auf den oben angegebenen Formeltypus reduzieren lassen. Mit Ausnahme von Amesit, welcher später einmal besonders betrachtet werden wird, kann jeder Orthochlorit geschrieben werden  $R''_2(SiO_4)_2R'_4$ , mit wechselnden Beziehungen zwischen den verschiedenen Komponenten, die insgesamt durch  $R'_4$  repräsentiert werden. In der That sind TSCHERMAK'S Formeln und die meinigen, obwohl ganz unähnlich, doch eigentümlich analog, wie das folgende Schema, das sich auf seine Klassifikation der Orthochlorite stützt, deutlich zeigt. Seine Einteilung der Untergruppe ist folgende:

Pennin	$Sp_2At_2$ bis $SpAt$
Clinochlor	$SpAt$ bis $Sp_2At_3$
Prochlorit	$Sp_2At_3$ bis $Sp_3At_7$
Corundophililit	$Sp_3At_7$ bis $SpAt_4$

Wenn man diese Ausdrücke umformt und der Kürze wegen  $AlH_2O_2 = A$  und  $MgOH = M$  schreibt, so erhalten wir:



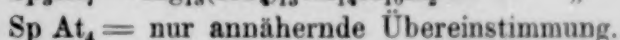
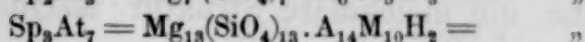
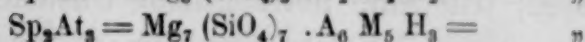
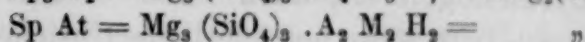
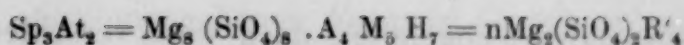
Im letzteren Falle, beim Corundophilit, stimmt TSCHERMAK'S Formel besser mit den thatsächlichen Analysen überein, als irgend eine aus meinem System abgeleitete Formel. Die Ursache der Abweichung wird später in Zusammenhang mit der Struktur des Amesits betrachtet werden. Obwohl der Unterschied nur gering ist, darf er doch nicht außer acht gelassen werden.

Im allgemeinen also kann man die Orthochlorite vorläufig als Mischungen der drei typischen oder ursprünglichen Salze  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_4$ ,  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{M}_4$  und  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_4$  betrachten. Ob diese Verbindungen für sich im Mineralreich existieren, ist eine offene Frage, die sich nicht leicht beantworten läßt. Für jede derselben giebt es Annäherungen. Ekmannit z. B. hat nahezu die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_4$ ; aber es ist wahrscheinlicher, daß die eigentlichen Chlorite Mischungen von Salzen sind, die in der Mitte liegen. Einige Pennine z. B. entsprechen nahezu der Verbindung  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{AMH}_2$ ; und andere gleiche Körper erscheinen unter den Mineralien, welche TSCHERMAK in die Untergruppe der Leptochlorite stellt. Eine Betrachtung der letzteren muß der weiteren Besprechung der Theorie vorangehen.

Nach TSCHERMAK bilden die Leptochlorite drei Untergruppen, und zwar die folgenden:

I. Daphnit	$\text{At}_5\text{At}'_5\text{Sp}$
Chamosit	$\text{At}_3\text{At}_3'\text{Sp}$
II. Metachlorit	$\text{At}_6\text{St}_2\text{Sp}_3$
Klementit	$\text{At}_4\text{St}_2\text{Sp}$
Cronstedtit	$\text{AtSt}$
Thuringit	$\text{AtSt}$
Euralith	$\text{At}_3\text{St}_4$
Strigovit	$\text{St}$
III. Diabantit	$\text{Ct}_4\text{Sp}_7$
Aphrosiderit	$\text{Ct}_6\text{At}_6\text{Sp}_4$ bis $\text{Ct}_3\text{At}_6\text{Sp}_4$
Delessit	$\text{Ct}_2\text{At}_2\text{Sp}_5$ bis $\text{CtSp}$
Rumpfit	$\text{Ct}_4\text{At}''_4\text{Sp}$

Epichlorit, Grengesit, Melanolith etc. betrachtet er als Chlorite, doch als noch nicht bestimmbar. Den Delessit von Friedrichsroda stellt er vorläufig in die erste Abteilung der Leptochlorite, zusammen mit Daphnit und Chamosit. Die angegebenen Formeln sind



Im letzteren Falle, beim Corundophilit, stimmt TSCHERMAK'S Formel besser mit den thatsächlichen Analysen überein, als irgend eine aus meinem System abgeleitete Formel. Die Ursache der Abweichung wird später in Zusammenhang mit der Struktur des Amesits betrachtet werden. Obwohl der Unterschied nur gering ist, darf er doch nicht außer acht gelassen werden.

Im allgemeinen also kann man die Orthochlorite vorläufig als Mischungen der drei typischen oder ursprünglichen Salze  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_4$ ,  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{M}_4$  und  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_4$  betrachten. Ob diese Verbindungen für sich im Mineralreich existieren, ist eine offene Frage, die sich nicht leicht beantworten läßt. Für jede derselben giebt es Annäherungen. Ekmannit z. B. hat nahezu die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_4$ ; aber es ist wahrscheinlicher, daß die eigentlichen Chlorite Mischungen von Salzen sind, die in der Mitte liegen. Einige Pennine z. B. entsprechen nahezu der Verbindung  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{AMH}_2$ ; und andere gleiche Körper erscheinen unter den Mineralien, welche TSCHERMAK in die Untergruppe der Leptochlorite stellt. Eine Betrachtung der letzteren muß der weiteren Besprechung der Theorie vorangehen.

Nach TSCHERMAK bilden die Leptochlorite drei Untergruppen, und zwar die folgenden:

I. Daphnit	$\text{At}_5\text{At}'_5\text{Sp}$
Chamosit	$\text{At}_3\text{At}_3'\text{Sp}$
II. Metachlorit	$\text{At}_6\text{St}_2\text{Sp}_3$
Klementit	$\text{At}_4\text{St}_2\text{Sp}$
Cronstedtit	$\text{AtSt}$
Thuringit	$\text{AtSt}$
Euralith	$\text{At}_3\text{St}_4$
Strigovit	$\text{St}$
III. Diabantit	$\text{Ct}_4\text{Sp}_7$
Aphrosiderit	$\text{Ct}_6\text{At}_6\text{Sp}_4$ bis $\text{Ct}_3\text{At}_6\text{Sp}_4$
Delessit	$\text{Ct}_2\text{At}_2\text{Sp}_5$ bis $\text{CtSp}$
Rumpfit	$\text{Ct}_4\text{At}''_4\text{Sp}$

Epichlorit, Grengesit, Melanolith etc. betrachtet er als Chlorite, doch als noch nicht bestimmbar. Den Delessit von Friedrichsroda stellt er vorläufig in die erste Abteilung der Leptochlorite, zusammen mit Daphnit und Chamosit. Die angegebenen Formeln sind

aus spezifischen Analysen abgeleitet, doch wenn verschiedene Analysen für eine Art existieren, tritt eine beträchtliche Unsicherheit zu Tage, welche alle Versuche, die molekulare Struktur festzustellen, beeinflussen muß.

Betrachten wir nun die Analysen, wie sie TSCHERMAK angeführt hat, so reduziert sich eine Anzahl auf einmal auf denselben Typus von Substitutionsformel, wie ich ihn für die Orthochlorite aufgestellt habe. Unter Vereinigung gleicher Oxyde, wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  mit  $\text{FeO}$  etc., erhalten wir auf einmal die folgenden Ausdrücke aus den analytischen Daten. Der Name des Analytikers folgt dem Namen der Spezies:

Daphnit,	ZEYNEK,	$\text{Fe}''_{39}(\text{SiO}_4)_{40} \cdot \text{H}_{15}\text{A}_{44}\text{M}_{22}$
Chamosit,	BORICKY,	$\text{Fe}''_{42}(\text{SiO}_4)_{43} \cdot \text{H}_{29}\text{A}_{37}\text{M}_{23}$
Delessit,	PUFEHL,	$\text{Mg}_{49}(\text{SiO}_4)_{50} \cdot \text{H}_{38}\text{A}_{40}\text{M}_{22}$
Thuringit,	GINTL,	$\text{Fe}''_{41}(\text{SiO}_4)_{39} \cdot \text{H}_{11}\text{A}_{49}\text{M}_{15}$
"	KEYSER,	$\text{Fe}''_{44}(\text{SiO}_4)_{40} \cdot \text{H}_{12}\text{A}_{50}\text{M}_{11}$

Eine ziemlich nahe Übereinstimmung mit der Theorie ist auf einen Blick ersichtlich; eine bessere Vorstellung von der Übereinstimmung kann man jedoch durch Rechnung unter Benutzung der folgenden Formeln gewinnen:

Daphnit	$\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_2(\text{FeOH})_1\text{H}_1$
Chamosit	" " "
Delessit	$\begin{cases} 1\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_2(\text{FeOH})_1\text{H}_1 \\ 3\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_2\text{M}_1\text{H}_1 \end{cases}$
(Friedrichsroda)	$\begin{cases} 1\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_4 \end{cases}$
Thuringit	$\begin{cases} 3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_2(\text{FeOH})_1\text{H}_1 \\ 1\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_4 \end{cases}$

Dieser Liste können wir den Thuringit vom Lake Superior, von PENFIELD und SPERRY analysiert, hinzufügen, welcher als  $5\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{FeOH})_4 + 9\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_4$  aufzufassen ist. Die Analysen, wie gewöhnlich auf die typische Form und 100 Procent reduziert, sind die folgenden:

	Daphnit.	Chamosit.	Delessit.	Thuringit.	Thuringit.	Thuringit.
	ZEYNEK.	BORICKY.	PUFEHL.	GINTL.	KEYSER.	P. & S.
$\text{SiO}_2$	23.44	25.17	29.75	23.58	24.15	21.35
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22.08	18.41	20.58	25.11	25.44	24.02
$\text{FeO}$	43.41	45.37	19.42	40.08	39.39	43.88
$\text{MgO}$	—	—	17.35	—	—	—
$\text{H}_2\text{O}$	11.07	11.05	12.72	11.23	11.02	10.75
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

aus spezifischen Analysen abgeleitet, doch wenn verschiedene Analysen für eine Art existieren, tritt eine beträchtliche Unsicherheit zu Tage, welche alle Versuche, die molekulare Struktur festzustellen, beeinflussen muß.

Betrachten wir nun die Analysen, wie sie TSCHERMAK angeführt hat, so reduziert sich eine Anzahl auf einmal auf denselben Typus von Substitutionsformel, wie ich ihn für die Orthochlorite aufgestellt habe. Unter Vereinigung gleicher Oxyde, wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  mit  $\text{FeO}$  etc., erhalten wir auf einmal die folgenden Ausdrücke aus den analytischen Daten. Der Name des Analytikers folgt dem Namen der Spezies:

Daphnit,	ZEYNEK,	$\text{Fe}''_{39}(\text{SiO}_4)_{40} \cdot \text{H}_{15}\text{A}_{44}\text{M}_{22}$
Chamosit,	BORICKY,	$\text{Fe}''_{42}(\text{SiO}_4)_{43} \cdot \text{H}_{29}\text{A}_{37}\text{M}_{23}$
Delessit,	PUFEHL,	$\text{Mg}_{49}(\text{SiO}_4)_{50} \cdot \text{H}_{38}\text{A}_{40}\text{M}_{22}$
Thuringit,	GINTL,	$\text{Fe}''_{41}(\text{SiO}_4)_{39} \cdot \text{H}_{11}\text{A}_{49}\text{M}_{15}$
"	KEYSER,	$\text{Fe}''_{44}(\text{SiO}_4)_{40} \cdot \text{H}_{12}\text{A}_{50}\text{M}_{11}$

Eine ziemlich nahe Übereinstimmung mit der Theorie ist auf einen Blick ersichtlich; eine bessere Vorstellung von der Übereinstimmung kann man jedoch durch Rechnung unter Benutzung der folgenden Formeln gewinnen:

Daphnit	$\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_2(\text{FeOH})_1\text{H}_1$
Chamosit	" " "
Delessit	$\begin{cases} 1\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_2(\text{FeOH})_1\text{H}_1 \\ 3\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_2\text{M}_1\text{H}_1 \end{cases}$
(Friedrichsroda)	$\begin{cases} 1\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_4 \end{cases}$
Thuringit	$\begin{cases} 3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_2(\text{FeOH})_1\text{H}_1 \\ 1\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_4 \end{cases}$

Dieser Liste können wir den Thuringit vom Lake Superior, von PENFIELD und SPERRY analysiert, hinzufügen, welcher als  $5\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{FeOH})_4 + 9\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_4$  aufzufassen ist. Die Analysen, wie gewöhnlich auf die typische Form und 100 Procent reduziert, sind die folgenden:

	Daphnit.	Chamosit.	Delessit.	Thuringit.	Thuringit.	Thuringit.
	ZEYNEK.	BORICKY.	PUFEHL.	GINTL.	KEYSER.	P. & S.
$\text{SiO}_2$	23.44	25.17	29.75	23.58	24.15	21.35
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22.08	18.41	20.58	25.11	25.44	24.02
$\text{FeO}$	43.41	45.37	19.42	40.08	39.39	43.88
$\text{MgO}$	—	—	17.35	—	—	—
$\text{H}_2\text{O}$	11.07	11.05	12.72	11.23	11.02	10.75
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Aus den eben angegebenen Formeln berechnet, werden sie:

	Daph. u. Cham.	Deless.	Thuring. G. & K.	Thuring. P. & S.
SiO <sub>2</sub>	24.39	30.30	23.81	21.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.73	20.60	25.30	23.54
FeO	43.90	18.18	39.29	44.31
MgO	—	18.18	—	—
H <sub>2</sub> O	10.98	12.74	11.60	10.61
	100.00	100.00	100.00	100.00

Kurz, diese Chlorite sind offenbar Verbindungen von genau demselben Typus wie die Orthochlorite. Daphnit und Chamosit weichen gering in entgegengesetzten Richtungen von der Theorie ab, indem der eine einen geringfügigen Überschuss an FeOH-Salz, der andere einen Überschuss an einer AlH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbindung enthält. Nähere Übereinstimmung konnte billigerweise nicht erwartet werden.

Um die noch übrigbleibenden Leptochlorite passend auszulegen, müssen wir auf den Grundgedanken der Substitutionshypothese zurückkommen. Vom normalen Orthosalz ausgehend, erhalten wir auf einmal die folgende wahrscheinliche Reihe von Abkömmlingen:

Olivin	Mg <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	Mg <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> R'
Orthochlorite	Mg <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> R'
	Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> R'

In dem ersten dieser Abkömmlinge, der Zwischenverbindung zwischen dem Orthochlorit-Typus und Olivin, finden wir den Schlüssel zu den meisten der Leptochlorite. Bei abermaliger Besprechung der hauptsächlich von TSCHERMAK berücksichtigten Analysen erhalten wir, wenn wir Strigovit und Rumpfit einer gesonderten Untersuchung überlassen, die beigefügten halb empirischen Ausdrücke:

Metachlorit,	ZÉYNEK	Fe <sub>45</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>40</sub> · H <sub>12</sub> A <sub>41</sub> M <sub>30</sub>
Euralith,	WILK,	Mg <sub>65</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>56</sub> · H <sub>59</sub> A <sub>32</sub> M <sub>4</sub>
Diabantit,	HAWES,	Mg <sub>69</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>56</sub> · H <sub>53</sub> A <sub>25</sub> M <sub>9</sub>
Klementit,	KLEMENT,	Mg <sub>61</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>48</sub> · H <sub>7</sub> A <sub>56</sub> M <sub>7</sub>
Delessit	HEDDLE <sup>1</sup> ,	Mg <sub>75</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>57</sub> · H <sub>39</sub> A <sub>38</sub> M <sub>1</sub> + 34aq.
Cronstedtit,	LUDWIG,	Fe <sub>49</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>35</sub> · A <sub>44</sub> nahezu
Aphrosiderit,	RAMMELSBERG	Fe <sub>54</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>41</sub> · H <sub>3</sub> M <sub>8</sub> A <sub>44</sub>

Metachlorit, der an einem Ende dieser Reihe steht, entspricht nahezu den Orthochloriten, während Aphrosiderit am anderen Ende sich der Zusammensetzung Fe<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>A<sub>2</sub> nähert. Alle anderen Mineralien dieser Reihe fallen zwischen diese Grenzverbindungen.

<sup>1</sup> Delessit von BOWLING QUARRY. Die Proben von DUMBUCK und LONG CRAIG stimmen gut mit diesen überein.

Aus den eben angegebenen Formeln berechnet, werden sie:

	Daph. u. Cham.	Deless.	Thuring. G. & K.	Thuring. P. & S.
SiO <sub>2</sub>	24.39	30.30	23.81	21.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.73	20.60	25.30	23.54
FeO	43.90	18.18	39.29	44.31
MgO	—	18.18	—	—
H <sub>2</sub> O	10.98	12.74	11.60	10.61
	100.00	100.00	100.00	100.00

Kurz, diese Chlorite sind offenbar Verbindungen von genau demselben Typus wie die Orthochlorite. Daphnit und Chamosit weichen gering in entgegengesetzten Richtungen von der Theorie ab, indem der eine einen geringfügigen Überschuss an FeOH-Salz, der andere einen Überschuss an einer AlH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbindung enthält. Nähere Übereinstimmung konnte billigerweise nicht erwartet werden.

Um die noch übrigbleibenden Leptochlorite passend auszulegen, müssen wir auf den Grundgedanken der Substitutionshypothese zurückkommen. Vom normalen Orthosalz ausgehend, erhalten wir auf einmal die folgende wahrscheinliche Reihe von Abkömmlingen:

Olivin	Mg <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	Mg <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> R' <sub>2</sub>
Orthochlorite	Mg <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> R' <sub>4</sub>
	Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> R' <sub>6</sub>

In dem ersten dieser Abkömmlinge, der Zwischenverbindung zwischen dem Orthochlorit-Typus und Olivin, finden wir den Schlüssel zu den meisten der Leptochlorite. Bei abermaliger Besprechung der hauptsächlich von TSCHERMAK berücksichtigten Analysen erhalten wir, wenn wir Strigovit und Rumpfit einer gesonderten Untersuchung überlassen, die beigefügten halb empirischen Ausdrücke:

Metachlorit,	ZÉYNEK	Fe <sub>45</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>40</sub> · H <sub>12</sub> A <sub>41</sub> M <sub>30</sub>
Euralith,	WILK,	Mg <sub>65</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>56</sub> · H <sub>59</sub> A <sub>32</sub> M <sub>4</sub>
Diabantit,	HAWES,	Mg <sub>69</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>56</sub> · H <sub>53</sub> A <sub>25</sub> M <sub>9</sub>
Klementit,	KLEMENT,	Mg <sub>61</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>48</sub> · H <sub>7</sub> A <sub>56</sub> M <sub>7</sub>
Delessit	HEDDLE <sup>1</sup> ,	Mg <sub>75</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>57</sub> · H <sub>39</sub> A <sub>38</sub> M <sub>1</sub> + 34aq.
Cronstedtit,	LUDWIG,	Fe <sub>49</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>35</sub> · A <sub>44</sub> nahezu
Aphrosiderit,	RAMMELSBERG	Fe <sub>54</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>41</sub> · H <sub>3</sub> M <sub>8</sub> A <sub>44</sub>

Metachlorit, der an einem Ende dieser Reihe steht, entspricht nahezu den Orthochloriten, während Aphrosiderit am anderen Ende sich der Zusammensetzung Fe<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>A<sub>2</sub> nähert. Alle anderen Mineralien dieser Reihe fallen zwischen diese Grenzverbindungen.

<sup>1</sup> Delessit von BOWLING QUARRY. Die Proben von DUMBUCK und LONG CRAIG stimmen gut mit diesen überein.

Auf die allgemeine Form reduziert, werden diese Ausdrücke:

Metachlorit	$4R''_2(SiO_4)_2R'_4 + 1R''_3(SiO_4)_2A_2$
Euralith	7    „    + 3    „
Diabantit	4    „    + 3    „
Klementit	1    „    + 1    „
Delessit	1    „    + 2    „
Cronstedtit	1    „    + 4    „
Aphrosiderit	0    „    + 1    „

Diese Verhältnisse sind natürlich nicht streng genau, aber sie weichen nicht mehr von den betrachteten Analysen ab, wie die Analysen der verschiedenen Spezialitäten in irgend einer Art untereinander verschieden sind. Im letzteren Fall zeigen die thatsächlichen Analysen geringe Verwandtschaft mit dem Orthochlorit-Typus; aber die Annäherung an die Theorie ist nichtsdestoweniger ganz beträchtlich. Man wird sehen, daß der Wert von  $R'_2$  im zweiten Glied jedes Ausdruckes konstant ist; d. h., daß entweder  $AlH_2O_2$  oder das entsprechende Ferri-Radikal vorliegt; dagegen sind die Werte des dritten Gliedes ziemlich verschieden. Im Metachlorit, sowie im Daphnit und Chamosit ist  $R'_4 = A_2MH$ ; im Cronstedtit ist es  $A_4$ , und im Delessit  $H_4$ . Im Klementit haben wir  $R'_4 = A_3M$ , im Diabantit  $3R'_4 = M_4H_8$  und im Euralith  $7R'_4 = A_{22}H_6$ . Solche Verhältnisse sind übrigens schwer genau festzustellen wegen der Unsicherheiten in den Wasserbestimmungen. In HEDDLES Analysen indes ist das Wasser, das bei  $100^\circ$  abgegeben wird, von dem, welches bei höheren Temperaturen zurückgehalten wird, gesondert, und die Resultate sind dementsprechend günstig für die Theorie. In seinem Delessit z. B. wird das Wasser teilweise Krystallwasser, und das Mineral von BOWLING QUARRY stimmt gut mit der Formel  $2Mg_3(SiO_4)_2A_4, 2aq + Mg_2(SiO_4)_2H_4$  überein, in der etwa  $\frac{2}{7}$  des Magnesiums durch zweiwertiges Eisen ersetzt sind. Wenn man die Zusammensetzung jedes Minerals aus der im folgenden angegebenen Formel berechnet und die Resultate mit den reduzierten Analysen vergleicht, aus welchen die Ausdrücke abgeleitet würden, kann man die Genauigkeit beurteilen, mit welcher die Thatsachen und die Theorie übereinstimmen.

Metachlorit	$4Fe_2(SiO_4)_2A_2(FeOH)H + Fe_3(SiO_4)_2A_2$
Euralith	$7Mg_2(SiO_4)_2R'_4 + 3Mg_3(SiO_4)_2A_2$
Diabantit	$4Mg_2(SiO_4)_2R'_4 + 3Fe_2(SiO_4)_2A_2$
Klementit	$Mg_2(SiO_4)_2A_3M + Mg_3(SiO_4)_2A_2$
Delessit	$Mg_2(SiO_4)_2H_4 + 2Mg_3(SiO_4)_2A_2, 2aq.$
Cronstedtit	$Fe_2(SiO_4)_2(Fe''''H_4O_2)_4 + 4Fe_3(SiO_4)_2(Fe''''H_2O_2)_2$
Aphrosiderit	$Fe_3(SiO_4)_2A_2$

Auf die allgemeine Form reduziert, werden diese Ausdrücke:

Metachlorit	$4R''_2(SiO_4)_2R'_4 + 1R''_3(SiO_4)_2A_2$
Euralith	7 „ + 3 „
Diabantit	4 „ + 3 „
Klementit	1 „ + 1 „
Delessit	1 „ + 2 „
Cronstedtit	1 „ + 4 „
Aphrosiderit	0 „ + 1 „

Diese Verhältnisse sind natürlich nicht streng genau, aber sie weichen nicht mehr von den betrachteten Analysen ab, wie die Analysen der verschiedenen Spezialitäten in irgend einer Art untereinander verschieden sind. Im letzteren Fall zeigen die thatsächlichen Analysen geringe Verwandtschaft mit dem Orthochlorit-Typus; aber die Annäherung an die Theorie ist nichtsdestoweniger ganz beträchtlich. Man wird sehen, daß der Wert von  $R'_2$  im zweiten Glied jedes Ausdruckes konstant ist; d. h., daß entweder  $AlH_2O_2$  oder das entsprechende Ferri-Radikal vorliegt; dagegen sind die Werte des dritten Gliedes ziemlich verschieden. Im Metachlorit, sowie im Daphnit und Chamosit ist  $R'_4 = A_2MH$ ; im Cronstedtit ist es  $A_4$ , und im Delessit  $H_4$ . Im Klementit haben wir  $R'_4 = A_3M$ , im Diabantit  $3R'_4 = M_4H_8$  und im Euralith  $7R'_4 = A_{22}H_6$ . Solche Verhältnisse sind übrigens schwer genau festzustellen wegen der Unsicherheiten in den Wasserbestimmungen. In HEDDLES Analysen indes ist das Wasser, das bei  $100^\circ$  abgegeben wird, von dem, welches bei höheren Temperaturen zurückgehalten wird, gesondert, und die Resultate sind dementsprechend günstig für die Theorie. In seinem Delessit z. B. wird das Wasser teilweise Krystallwasser, und das Mineral von BOWLING QUARRY stimmt gut mit der Formel  $2Mg_3(SiO_4)_2A_4, 2aq + Mg_2(SiO_4)_2H_4$  überein, in der etwa  $\frac{2}{7}$  des Magnesiums durch zweiwertiges Eisen ersetzt sind. Wenn man die Zusammensetzung jedes Minerals aus der im folgenden angegebenen Formel berechnet und die Resultate mit den reduzierten Analysen vergleicht, aus welchen die Ausdrücke abgeleitet wurden, kann man die Genauigkeit beurteilen, mit welcher die Thatsachen und die Theorie übereinstimmen.

Metachlorit	$4Fe_2(SiO_4)_2A_2(FeOH)H + Fe_3(SiO_4)_2A_2$
Euralith	$7Mg_2(SiO_4)_2R'_4 + 3Mg_3(SiO_4)_2A_2$
Diabantit	$4Mg_2(SiO_4)_2R'_4 + 3Fe_2(SiO_4)_2A_2$
Klementit	$Mg_2(SiO_4)_2A_3M + Mg_3(SiO_4)_2A_2$
Delessit	$Mg_2(SiO_4)_2H_4 + 2Mg_3(SiO_4)_2A_2, 2aq.$
Cronstedtit	$Fe_2(SiO_4)_2(Fe''H_2O_2)_4 + 4Fe_3(SiO_4)_2(Fe''H_2O_2)_2$
Aphrosiderit	$Fe_3(SiO_4)_2A_2$

Metachlorit			Euralith		Diabantit	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
SiO <sub>2</sub>	23.82	24.57	37.74	38.15	34.05	34.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.42	20.88	18.48	19.45	12.80	12.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
FeO	45.76	44.23	—	—	26.32	26.49
MgO	—	—	30.91	29.24	16.70	16.35
H <sub>2</sub> O	10.00	10.32	12.87	13.16	10.13	10.31
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Klementit			Cronstedtit		Aphrosiderit	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
SiO <sub>2</sub>	28.85	28.78	21.18	21.56	24.54	25.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.36	30.57	—	—	22.59	21.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	35.74	34.48	—	—
FeO	—	—	35.19	36.20	43.87	45.57
MgO	28.73	28.78	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	12.06	11.87	7.89	7.76	9.00	7.60
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Delessit		
	Gefunden	Berechnet
SiO <sub>2</sub>	34.00	33.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.34	19.17
MgO	30.24	30.08
H <sub>2</sub> O	10.36	10.15
Aq	6.06	6.77
	100.00	100.00

Bei Reduzierung der Daten und Berechnung der Formeln habe ich gewöhnlich angenommen, daß R" ganz Magnesium oder ganz Eisen sei, je nachdem das eine oder das andere vorherrschte. Nur, im Diabantit war das Verhältnis zwischen dem Fe und Mg so einfach, daß es wünschenswert erschien, beide in Rechnung zu ziehen. Ferner habe ich verhältnismäßig einfache Beziehungen zwischen komponierenden Molekülen benutzt, und zwar lieber, als die komplizierteren Ausdrücke, welche eine genauere Übereinstimmung zwischen den Analysen und der Theorie ergeben könnten. Das heißt, wenn  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{R}'_4$  und  $\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)_2\text{A}_2$  tatsächlich in dem Verhältnis von 11 zu 10 standen, so habe ich nach der Grundlage von 1:1 gerechnet. Die meisten Abweichungen zwischen „Gefunden“ und „Berechnet“ rühren von dieser Ursache her; was aber den Cronstedtit betrifft, welcher am wenigsten von allen übereinstimmt, so enthält er wahrscheinlich eine geringe Beimengung einer mehr basischen Verbindung, wahrscheinlicherweise vom Charakter des Amesits.

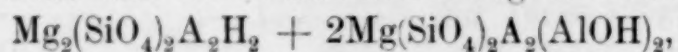
Metachlorit			Euralith		Diabantit	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
SiO <sub>2</sub>	23.82	24.57	37.74	38.15	34.05	34.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.42	20.88	18.48	19.45	12.80	12.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
FeO	45.76	44.23	—	—	26.32	26.49
MgO	—	—	30.91	29.24	16.70	16.35
H <sub>2</sub> O	10.00	10.32	12.87	13.16	10.13	10.31
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Klementit			Cronstedtit		Aphrosiderit	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
SiO <sub>2</sub>	28.85	28.78	21.18	21.56	24.54	25.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.36	30.57	—	—	22.59	21.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	35.74	34.48	—	—
FeO	—	—	35.19	36.20	43.87	45.57
MgO	28.73	28.78	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	12.06	11.87	7.89	7.76	9.00	7.60
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Delessit		
	Gefunden	Berechnet
SiO <sub>2</sub>	34.00	33.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.34	19.17
MgO	30.24	30.08
H <sub>2</sub> O	10.36	10.15
Aq	6.06	6.77
	100.00	100.00

Bei Reduzierung der Daten und Berechnung der Formeln habe ich gewöhnlich angenommen, daß R" ganz Magnesium oder ganz Eisen sei, je nachdem das eine oder das andere vorherrschte. Nur, im Diabantit war das Verhältnis zwischen dem Fe und Mg so einfach, daß es wünschenswert erschien, beide in Rechnung zu ziehen. Ferner habe ich verhältnismäßig einfache Beziehungen zwischen komponierenden Molekülen benutzt, und zwar lieber, als die komplizierteren Ausdrücke, welche eine genauere Übereinstimmung zwischen den Analysen und der Theorie ergeben könnten. Das heißt, wenn  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{R}'_4$  und  $\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)_2\text{A}_2$  tatsächlich in dem Verhältnis von 11 zu 10 standen, so habe ich nach der Grundlage von 1:1 gerechnet. Die meisten Abweichungen zwischen „Gefunden“ und „Berechnet“ rühren von dieser Ursache her; was aber den Cronstedtit betrifft, welcher am wenigsten von allen übereinstimmt, so enthält er wahrscheinlich eine geringe Beimengung einer mehr basischen Verbindung, wahrscheinlicherweise vom Charakter des Amesits.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, von allen TSCHERMAK'schen typischen Chloriten den Strigovit, Rumpfit, Amesit und zum Teil Corundophilit zu betrachten. Von diesen leiten sich die ersten drei jeder von einer einzigen Analyse ab, und das in Betracht kommende Beweismaterial ist deshalb nicht entscheidend. Für Strigovit scheint die allgemeine Formel  $H_4Fe''_2Al_2Si_2O_{11}$  zu passen, welche in dem Konstitutionsausdruck, welchen ihm TSCHERMAK beilegt, schon angeführt ist. Dieselbe kann ebenfalls geschrieben werden  $Fe_2(SiO_4)_2 \cdot H(AlH_2O_2)(AlOH)$ , welche zum Orthochlorit-Typus gehört, mit der zweiwertigen Gruppe  $AlOH$  an Stelle von  $R'_2$ . Im Rumpfit, welcher die empirische Formel  $H_{28}Mg_7Al_{16}Si_{10}O_{65}$  besitzt, tritt dieselbe Gruppe  $AlOH$  auf, und ebenso ein Molekül von der Form des letzten Olivin-Abkömmlings  $Mg(SiO_4)_2R'_6$ . Im einzelnen stimmt Rumpfit sehr nahe mit der Zusammensetzung überein:



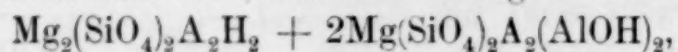
welche mit der wie gewöhnlich reduzierten Analyse von FIRTSCH die folgende Vergleichung liefert:

Rumpfit.		
	Gefunden	Berechnet
SiO <sub>2</sub>	31.01	30.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.02	42.79
MgO	13.73	13.42
H <sub>2</sub> O	13.24	13.59
	100.00	100.00

Es muß daran erinnert werden, daß TSCHERMAK behufs Erklärung des Rumpfits die Existenz des konstituierenden Moleküls  $At''$  annahm, welches in keinem seiner anderen Chlorite auftritt. In seinem Schema sowohl wie in dem meinen nimmt das Mineral eine Ausnahmestellung ein, und unzweifelhaft macht dieses weiteres Studium nötig.

Im Amesit, welcher mit Corundophilit vorkommt, treffen wir auf einen anderen Chlorit von besonderer Zusammensetzung. Er ist das am meisten basische Glied der Gruppe und enthält mehr Sauerstoff im Verhältnis zu seinem Silicium, als irgend ein anderer bekannter Chlorit. Seine Formel, wie sie TSCHERMAK schreibt, ist  $Al_2SiO_7, H_2(MgOH)_2$ , welche sich als ein Analogon seines Serpentinmoleküls mit  $Al_2$  an Stelle von  $MgSi$  erweist. Da wir kein experimentelles Beweismaterial besitzen, das uns als Stütze dienen kann, so können wir mit gleicher Richtigkeit auch annehmen, daß der Amesit die Struktur

Es bleibt jetzt nur noch übrig, von allen TSCHERMAK'schen typischen Chloriten den Strigovit, Rumpfit, Amesit und zum Teil Corundophilit zu betrachten. Von diesen leiten sich die ersten drei jeder von einer einzigen Analyse ab, und das in Betracht kommende Beweismaterial ist deshalb nicht entscheidend. Für Strigovit scheint die allgemeine Formel  $H_4Fe''_2Al_2Si_2O_{11}$  zu passen, welche in dem Konstitutionsausdruck, welchen ihm TSCHERMAK beilegt, schon angeführt ist. Dieselbe kann ebenfalls geschrieben werden  $Fe_2(SiO_4)_2 \cdot H(AlH_2O_2)(AlOH)$ , welche zum Orthochlorit-Typus gehört, mit der zweiwertigen Gruppe  $AlOH$  an Stelle von  $R'_2$ . Im Rumpfit, welcher die empirische Formel  $H_{28}Mg_7Al_{16}Si_{10}O_{65}$  besitzt, tritt dieselbe Gruppe  $AlOH$  auf, und ebenso ein Molekül von der Form des letzten Olivin-Abkömmlings  $Mg(SiO_4)_2R'_6$ . Im einzelnen stimmt Rumpfit sehr nahe mit der Zusammensetzung überein:

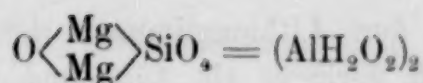


welche mit der wie gewöhnlich reduzierten Analyse von FIRTSCH die folgende Vergleichung liefert:

Rumpfit.		
	Gefunden	Berechnet
SiO <sub>2</sub>	31.01	30.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.02	42.79
MgO	13.73	13.42
H <sub>2</sub> O	13.24	13.59
	100.00	100.00

Es muß daran erinnert werden, daß TSCHERMAK behufs Erklärung des Rumpfits die Existenz des konstituierenden Moleküls  $At''$  annahm, welches in keinem seiner anderen Chlorite auftritt. In seinem Schema sowohl wie in dem meinen nimmt das Mineral eine Ausnahmestellung ein, und unzweifelhaft macht dieses weiteres Studium nötig.

Im Amesit, welcher mit Corundophilit vorkommt, treffen wir auf einen anderen Chlorit von besonderer Zusammensetzung. Er ist das am meisten basische Glied der Gruppe und enthält mehr Sauerstoff im Verhältnis zu seinem Silicium, als irgend ein anderer bekannter Chlorit. Seine Formel, wie sie TSCHERMAK schreibt, ist  $Al_2SiO_7, H_2(MgOH)_2$ , welche sich als ein Analogon seines Serpentinmoleküls mit  $Al_2$  an Stelle von  $MgSi$  erweist. Da wir kein experimentelles Beweismaterial besitzen, das uns als Stütze dienen kann, so können wir mit gleicher Richtigkeit auch annehmen, daß der Amesit die Struktur



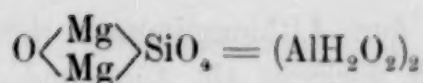
besitze, wobei er eine den anderen Chloriten analoge Konstitution erhält und zu diesen in ähnlicher Beziehung steht, wie die Clintonitgruppe zu den Glimmern. Unter dieser Voraussetzung bilden die Glimmer und Chlorite, wie schon an anderem Orte gezeigt worden ist<sup>1</sup>, folgende zwei parallele Reihen von Verbindungen:

Normales Orthosilikat	$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$		$\text{Mg}_4(\text{SiO}_4)_2$
Davon abgeleitet	Glimmer		Chlorite
Muscovit	$\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{R}_3$	Aphrosiderit	$\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)_2\text{R}_3$
Normaler Biotit	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{R}_6$	Orthochlorite	$\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{R}_4$
" Phlogopit	$\text{Al}(\text{SiO}_4)_3\text{R}_9$		$\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2\text{R}_6$
Clintonit	$\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{R}''$	Amesit	$O \begin{smallmatrix} \text{Mg} \\ \text{Mg} \end{smallmatrix} \text{SiO}_4 = \text{R}_2$
	$\text{SiO}_4 = \text{R}_3$		

In gewissen Beziehungen ist dies allgemeine Schema nicht unvereinbar mit TSCHERMAK's Ansichten. Die Orthochlorite z. B. betrachtet er als Mischungen von Serpentin und Amesit, indem er die Struktur jener Verbindungen in besonderer Weise darstellt. Wenn aber Serpentin  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_3(\text{MgOH})$  geschrieben wird, und Amesit, wie ich eben vorgeschlagen habe, so ist der Theorie der Substitution Genüge geleistet, und die Orthochlorite können als Zwischenstufen zwischen den zwei Endausdrücken klassifiziert werden. Indessen lassen sich jetzt die Leptochlorite schwieriger einreihen, und der geringe Gewinn an offener Einfachheit in der Orthoreihe wird durch anderweitigen Verlust aufgehoben. Es ist indes ganz wahrscheinlich, daß Corundophilite eine Mischung ist, welche Amesit-Moleküle enthält, und die Formel, welche ich dem letzteren Mineral zuschreibe, ist bis zu einem gewissen Grade durch die Thatsache unterstützt, daß beide Mineralien in inniger Vereinigung mit Diaspor vorkommen. Bei Chester, dem einzigen Fundort sowohl für Corundophilite als auch für Amesit, welche durch Analysen vertreten sind, werden die Chlorite gewöhnlich in Adern mit Diaspor einerseits und Schmirgel andererseits gefunden. Demgemäß kann die Gruppe  $\text{AlH}_2\text{O}_2$  wenigstens ebensogut im Amesit gefunden werden, wie die Magnesiumgruppe  $\text{MgOH}$ .

Noch eine andere Analogie zwischen den Glimmern und den Chloriten ist hervorzuheben. In den Phengit-Muskovit, in einigen

<sup>1</sup> CLARKE und SCHNEIDER, *Amer. Journ. Sc.* (September 1891).



besitze, wobei er eine den anderen Chloriten analoge Konstitution erhält und zu diesen in ähnlicher Beziehung steht, wie die Clintonitgruppe zu den Glimmern. Unter dieser Voraussetzung bilden die Glimmer und Chlorite, wie schon an anderem Orte gezeigt worden ist<sup>1</sup>, folgende zwei parallele Reihen von Verbindungen:

Normales Orthosilikat	$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$		$\text{Mg}_4(\text{SiO}_4)_2$
Davon abgeleitet	Glimmer		Chlorite
Muscovit	$\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{R}_3$	Aphrosiderit	$\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)_2\text{R}_3$
Normaler Biotit	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{R}_6$	Orthochlorite	$\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{R}_4$
" Phlogopit	$\text{Al}(\text{SiO}_4)_3\text{R}_9$		$\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2\text{R}_6$
Clintonit	$\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{R}''$	Amesit	$O \begin{smallmatrix} \text{Mg} \\ \text{Mg} \end{smallmatrix} \text{SiO}_4 = \text{R}_2$
	$\text{SiO}_4 = \text{R}_3$		

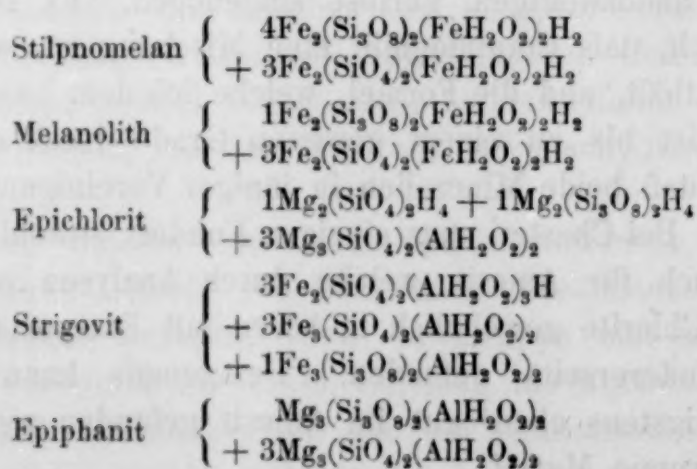
In gewissen Beziehungen ist dies allgemeine Schema nicht unvereinbar mit TSCHERMAK's Ansichten. Die Orthochlorite z. B. betrachtet er als Mischungen von Serpentin und Amesit, indem er die Struktur jener Verbindungen in besonderer Weise darstellt. Wenn aber Serpentin  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_3(\text{MgOH})$  geschrieben wird, und Amesit, wie ich eben vorgeschlagen habe, so ist der Theorie der Substitution Genüge geleistet, und die Orthochlorite können als Zwischenstufen zwischen den zwei Endausdrücken klassifiziert werden. Indessen lassen sich jetzt die Leptochlorite schwieriger einreihen, und der geringe Gewinn an offener Einfachheit in der Orthoreihe wird durch anderweitigen Verlust aufgehoben. Es ist indes ganz wahrscheinlich, daß Corundophilite eine Mischung ist, welche Amesit-Moleküle enthält, und die Formel, welche ich dem letzteren Mineral zuschreibe, ist bis zu einem gewissen Grade durch die Thatsache unterstützt, daß beide Mineralien in inniger Vereinigung mit Diaspor vorkommen. Bei Chester, dem einzigen Fundort sowohl für Corundophilite als auch für Amesit, welche durch Analysen vertreten sind, werden die Chlorite gewöhnlich in Adern mit Diaspor einerseits und Schmirgel andererseits gefunden. Demgemäß kann die Gruppe  $\text{AlH}_2\text{O}_2$  wenigstens ebensogut im Amesit gefunden werden, wie die Magnesiumgruppe  $\text{MgOH}$ .

Noch eine andere Analogie zwischen den Glimmern und den Chloriten ist hervorzuheben. In den Phengit-Muskoviten, in einigen

<sup>1</sup> CLARKE und SCHNEIDER, *Amer. Journ. Sc.* (September 1891).

Phlogopiten und in den Lithionglimmern ist das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff geringer als 1:4 und nähert sich oft 1:3. Diese Veränderlichkeit läßt sich, wie ich in meiner Abhandlung über „eine Theorie der Glimmergruppe“<sup>1</sup> gezeigt habe, leicht durch Annahme einer Beimengung von Molekülen erklären, welche die Gruppe  $\text{Si}_3\text{O}_8$  an Stelle von  $\text{SiO}_4$  enthalten. Dieser Äquivalentwert ist in den Feldspat-Reihen voll anerkannt, und unter den Glimmern wird nachdrücklich darauf hingewiesen durch die Existenz von LORENZEN'S Polyolithionit, in welchem die Gruppe  $\text{Si}_3\text{O}_8$  vollkommen  $\text{SiO}_4$  ersetzt. Kommt diese Gruppe ebenfalls in den Chloriten vor?

Am Schlusse seiner Besprechung der Leptochlorite schließt TSCHERMAK eine Anzahl von Mineralien als zweifelhaft aus, entweder wegen ungenügender Analysen, oder Unsicherheit im beschriebenen Material. Im besonderen macht er die Arten Grengesit, Hullit, Melanolith und Stilpnomelan namhaft, welchen er noch Epichlorit hinzufügt. Alle diese Mineralien, zugleich mit Epiphanit und möglicherweise Strigovit, können auf die typische Form durch Annahme der Gegenwart von  $\text{Si}_3\text{O}_8$  reduziert werden. Für Grengesit und Hullit sind die Analysen nicht genügend, und die sich daraus ableitenden Formeln haben deshalb kein Gewicht. Strigovit ist schon erklärt worden dadurch, daß man in ihm die Gruppe  $\text{AlOH}$  annahm. Eine nochmalige Betrachtung ist hier jedoch des Hervorhebens wert, da sie eine Formel liefert, zwischen welcher und der früher gegebenen man die Wahl hat. Die Formeln, welche ich erhalten habe, sind die folgenden:

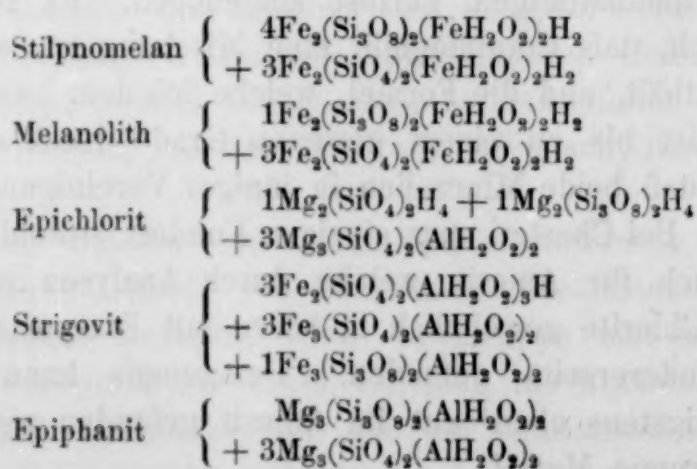


Hier finden wir, daß Stilpnomelan und Melanolith den Orthochlorit-Typus besitzen; Epiphanit entspricht dem Aphrosiderit, und

<sup>1</sup> Bulletin, U. S. Geolog. Survey No. 64.

Phlogopiten und in den Lithionglimmern ist das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff geringer als 1:4 und nähert sich oft 1:3. Diese Veränderlichkeit läßt sich, wie ich in meiner Abhandlung über „eine Theorie der Glimmergruppe“<sup>1</sup> gezeigt habe, leicht durch Annahme einer Beimengung von Molekülen erklären, welche die Gruppe  $\text{Si}_3\text{O}_8$  an Stelle von  $\text{SiO}_4$  enthalten. Dieser Äquivalentwert ist in den Feldspat-Reihen voll anerkannt, und unter den Glimmern wird nachdrücklich darauf hingewiesen durch die Existenz von LORENZEN'S Polyolithionit, in welchem die Gruppe  $\text{Si}_3\text{O}_8$  vollkommen  $\text{SiO}_4$  ersetzt. Kommt diese Gruppe ebenfalls in den Chloriten vor?

Am Schlusse seiner Besprechung der Leptochlorite schließt TSCHERMAK eine Anzahl von Mineralien als zweifelhaft aus, entweder wegen ungenügender Analysen, oder Unsicherheit im beschriebenen Material. Im besonderen macht er die Arten Grengesit, Hullit, Melanolith und Stilpnomelan namhaft, welchen er noch Epichlorit hinzufügt. Alle diese Mineralien, zugleich mit Epiphanit und möglicherweise Strigovit, können auf die typische Form durch Annahme der Gegenwart von  $\text{Si}_3\text{O}_8$  reduziert werden. Für Grengesit und Hullit sind die Analysen nicht genügend, und die sich daraus ableitenden Formeln haben deshalb kein Gewicht. Strigovit ist schon erklärt worden dadurch, daß man in ihm die Gruppe  $\text{AlOH}$  annahm. Eine nochmalige Betrachtung ist hier jedoch des Hervorhebens wert, da sie eine Formel liefert, zwischen welcher und der früher gegebenen man die Wahl hat. Die Formeln, welche ich erhalten habe, sind die folgenden:



Hier finden wir, daß Stilpnomelan und Menalolith den Orthochlorit-Typus besitzen; Epiphanit entspricht dem Aphrosiderit, und

<sup>1</sup> *Bulletin, U. S. Geolog. Survey No. 64.*

die anderen Arten sind Zwischenstufen wie die meisten Leptochlorite. Die erörterten Analysen sind folgende:

Stilpnomelan, aus Antwerp, N. Y.	VON BRUSH.
Melanolith, Somerville, Mass.	VON H. WURTZ.
Epichlorit, aus dem Harz,	VON RAMMELSBERG.
Strigovit, Striegau	VON WEBSKY.
Epiphanit, Wermland,	VON IGELSTRÖM.

Die reduzierten Analysen sind folgende:

Stilpnomelan.			Melanolith.		
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	
SiO <sub>2</sub>	42.85	41.80	34.25	33.46	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.74	26.01	29.32	29.74	
FeO	23.69	23.41	26.48	26.76	
H <sub>2</sub> O	8.72	8.78	9.95	10.04	
	100.00	100.00	100.00	100.00	

Epichlorit.			Strigovit.		
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	
SiO <sub>2</sub>	43.94	45.50	29.51	30.20	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.45	16.58	24.78	24.25	
FeO	—	—	36.05	36.24	
MgO	27.38	28.17	—	—	
H <sub>2</sub> O	10.93	9.75	9.66	9.31	
	100.00	100.00	100.00	100.00	

Für Epiphanit macht IGELSTRÖMS Analyse keine Reduktion nötig, wenn wir mit einem Verhältnis von Mg:Fe = 7:5 rechnen.

	Gefunden.	Berechnet.
SiO <sub>2</sub>	37.10	37.66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.13	21.34
FeO	20.00	18.83
MgO	14.03	14.64
H <sub>2</sub> O	7.83	7.53
	100.09	100.00

Die Übereinstimmungen sind hinreichend genau, um die Gültigkeit der Hypothese, auf welchen die Berechnungen beruhen, zu bestätigen, obwohl sie nicht in allen Fällen so gut sind, wie man wünschen möchte. Außerdem bringen die aufgestellten Formeln einige Ordnung in das Chaos und verdienen deshalb Beachtung, bis einigermaßen bessere vorgeschlagen sind.

die anderen Arten sind Zwischenstufen wie die meisten Leptochlorite. Die erörterten Analysen sind folgende:

Stilpnomelan, aus Antwerp, N. Y.	VON BRUSH.
Melanolith, Somerville, Mass.	VON H. WURTZ.
Epichlorit, aus dem Harz,	VON RAMMELSBERG.
Strigovit, Striegau	VON WEBSKY.
Epiphanit, Wermland,	VON IGELSTRÖM.

Die reduzierten Analysen sind folgende:

Stilpnomelan.			Melanolith.		
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	
SiO <sub>2</sub>	42.85	41.80	34.25	33.46	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.74	26.01	29.32	29.74	
FeO	23.69	23.41	26.48	26.76	
H <sub>2</sub> O	8.72	8.78	9.95	10.04	
	100.00	100.00	100.00	100.00	

Epichlorit.			Strigovit.		
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	
SiO <sub>2</sub>	43.94	45.50	29.51	30.20	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.45	16.58	24.78	24.25	
FeO	—	—	36.05	36.24	
MgO	27.38	28.17	—	—	
H <sub>2</sub> O	10.93	9.75	9.66	9.31	
	100.00	100.00	100.00	100.00	

Für Epiphanit macht IGELSTRÖMS Analyse keine Reduktion nötig, wenn wir mit einem Verhältnis von Mg:Fe = 7:5 rechnen.

	Gefunden.	Berechnet.
SiO <sub>2</sub>	37.10	37.66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.13	21.34
FeO	20.00	18.83
MgO	14.03	14.64
H <sub>2</sub> O	7.83	7.53
	100.09	100.00

Die Übereinstimmungen sind hinreichend genau, um die Gültigkeit der Hypothese, auf welchen die Berechnungen beruhen, zu bestätigen, obwohl sie nicht in allen Fällen so gut sind, wie man wünschen möchte. Außerdem bringen die aufgestellten Formeln einige Ordnung in das Chaos und verdienen deshalb Beachtung, bis einigermaßen bessere vorgeschlagen sind.

Da TSCHERMAKS Theorie und die meinige beide die bekannten Thatsachen recht gut erklären, muß eine experimentelle Untersuchung der endgültige Schiedsrichter zwischen ihnen sein. Bis das Experiment Gründe zur Entscheidung geliefert hat, kann füglich jede Theorie als Anleitung benutzt werden. Die meine ist aufgestellt als eine mögliche Vereinfachung des Problems; aber beide können durch etwas noch Allgemeineres verdrängt werden. Keine Theorie erschöpft alle Möglichkeiten der Frage, und keine kann beanspruchen, viel mehr als ein Schritt vorwärts zu sein in der Reihe von Annäherungsversuchen, durch welche die Wahrheit schliesslich erreicht werden kann.

---

Da TSCHERMAKS Theorie und die meinige beide die bekannten Thatsachen recht gut erklären, muß eine experimentelle Untersuchung der endgültige Schiedsrichter zwischen ihnen sein. Bis das Experiment Gründe zur Entscheidung geliefert hat, kann füglich jede Theorie als Anleitung benutzt werden. Die meine ist aufgestellt als eine mögliche Vereinfachung des Problems; aber beide können durch etwas noch Allgemeineres verdrängt werden. Keine Theorie erschöpft alle Möglichkeiten der Frage, und keine kann beanspruchen, viel mehr als ein Schritt vorwärts zu sein in der Reihe von Annäherungsversuchen, durch welche die Wahrheit schliesslich erreicht werden kann.

---

## Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären.

Von

EDMUND THIELE.

Mit 2 Figuren im Text.

In den letzten Jahren ist eine Anzahl von Arbeiten veröffentlicht worden, welche sich mit den Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und Molekularstruktur beschäftigen, und zwar beruhen diese Arbeiten auf der Beobachtung des Absorptionsspektrums gefärbter Lösungen oder gefärbter Dämpfe. Ein Element, dessen Lösungen sowohl, wie dessen Dampf wegen ihrer besonders charakteristischen Farben Gegenstand vielfacher Spektraluntersuchungen gewesen sind, ist das Jod. VICTOR MEYER hat in seinen klassischen Arbeiten über die Dampfdichten der Halogene nachgewiesen, daß die im Joddampf enthaltenen Moleküle bis zu einer Temperatur von circa  $600^{\circ}$  der Formel  $J_2$  entsprechen, bei steigender Temperatur jedoch allmählich zerfallen, bis bei circa  $1700^{\circ}$  nur noch Atome J existieren. Es lag nun vorliegender Arbeit der Gedanke zu Grunde, die Änderung der Molekulargröße des Joddampfes auch in der Änderung des Spektrums zu verfolgen, und zwar des Absorptionsspektrums, da es, wie unten weiter folgt, möglich schien, den Joddampf schon bei einer Temperatur zu dissoziieren, bei welcher er noch nicht selbstleuchtend war. Wenn nun auch dieses Ziel nicht erreicht ist, so möge es doch gestattet sein, über die folgenden Versuche zu berichten, weil dieselben vielleicht in anderer Beziehung Interesse darbieten. Den Gedanken, welcher zu diesen Versuchen Veranlassung gab, verdanke ich Herrn Prof. KRÜSS, dem ich auch für die Anregung und freundliche Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit zu teil werden liefs, sehr verpflichtet bin.

Daß die Anwesenheit fremder Gasmoleküle den Dissoziationsgrad eines gasförmigen Körpers stark beeinflussen kann, ist durch viele Arbeiten bewiesen worden.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> V. MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 401.

HORSTMANN " " " " **3**, 78; **11**, 1287.

V. MEYER " " " " **15**, 2771.

BILTZ " " " " **21**, 2015.

V. MEYER " " " " **23**, 311.

## Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären.

Von

EDMUND THIELE.

Mit 2 Figuren im Text.

In den letzten Jahren ist eine Anzahl von Arbeiten veröffentlicht worden, welche sich mit den Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und Molekularstruktur beschäftigen, und zwar beruhen diese Arbeiten auf der Beobachtung des Absorptionsspektrums gefärbter Lösungen oder gefärbter Dämpfe. Ein Element, dessen Lösungen sowohl, wie dessen Dampf wegen ihrer besonders charakteristischen Farben Gegenstand vielfacher Spektraluntersuchungen gewesen sind, ist das Jod. VICTOR MEYER hat in seinen klassischen Arbeiten über die Dampfdichten der Halogene nachgewiesen, daß die im Joddampf enthaltenen Moleküle bis zu einer Temperatur von circa  $600^{\circ}$  der Formel  $J_2$  entsprechen, bei steigender Temperatur jedoch allmählich zerfallen, bis bei circa  $1700^{\circ}$  nur noch Atome J existieren. Es lag nun vorliegender Arbeit der Gedanke zu Grunde, die Änderung der Molekulargröße des Joddampfes auch in der Änderung des Spektrums zu verfolgen, und zwar des Absorptionsspektrums, da es, wie unten weiter folgt, möglich schien, den Joddampf schon bei einer Temperatur zu dissoziieren, bei welcher er noch nicht selbstleuchtend war. Wenn nun auch dieses Ziel nicht erreicht ist, so möge es doch gestattet sein, über die folgenden Versuche zu berichten, weil dieselben vielleicht in anderer Beziehung Interesse darbieten. Den Gedanken, welcher zu diesen Versuchen Veranlassung gab, verdanke ich Herrn Prof. KRÜSS, dem ich auch für die Anregung und freundliche Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit zu teil werden liefs, sehr verpflichtet bin.

Daß die Anwesenheit fremder Gasmoleküle den Dissoziationsgrad eines gasförmigen Körpers stark beeinflussen kann, ist durch viele Arbeiten bewiesen worden.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> V. MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 401.

HORSTMANN " " " " **3**, 78; **11**, 1287.

V. MEYER " " " " **15**, 2771.

BILTZ " " " " **21**, 2015.

V. MEYER " " " " **23**, 311.

Speziell die Dampfdichte des Jod ist in Atmosphären von Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Salzsäuregas untersucht worden, ohne daß sich bei diesen Gasen eine verschiedene Beeinflussung der Dichteänderung gezeigt hat. Es sollte nun versucht werden, ob bei Anwesenheit anderer Gasmoleküle die Dissoziation des Joddampfes vielleicht schon bei tieferer Temperatur eintreten würde. Bei der Wahl dieser Gase lag es nahe, die Dämpfe derjenigen Substanzen zu nehmen, welche das Jod mit verschiedener Farbe lösen, natürlich nur solche, bei welchen aller Voraussicht nach eine chemische Einwirkung durch das Jod bei höherer Temperatur ausgeschlossen war. Es wäre ja nicht undenkbar gewesen, daß diese Substanzen, welche das in Lösung befindliche Jodmolekül anscheinend verschieden beeinflussen, auch auf das Jod im dampfförmigen Zustande verschieden einwirken würden.

Die ersten Versuche wurden in dem gewöhnlichen V. MEYERSchen Apparat im Schwefeldampfe ausgeführt, und zwar nach der von V. MEYER und R. DEMUTH angegebenen Methode<sup>1</sup> durch Beimengung einer gewogenen Menge des betreffenden Lösungsmittels zum Jod. Als erstes Lösungsmittel wurde Äthyläther gewählt. Eine Einwirkung des Jod auf den Äthyläther war kaum anzunehmen; auch fand sich in der Litteratur keine Bemerkung hierüber.<sup>2</sup> Diese ersten Versuche mit dem Äthyläther ergaben sehr überraschende Resultate. Die Berechnung geschah in der Weise, daß das der gewogenen Menge Äther zukommende Volum von dem gefundenen Volum abgezogen und für die Differenz die Dampfdichte des Jod berechnet wurde.

Die Resultate waren folgende:

Angew. Menge Jod	Angew. Äther	J% auf Äther	Gefund. D
0.0195	0.078	25	4.25
0.0225	0.0695	32.4	4.95
0.0209	0.0536	38.9	5.62
0.0605	0.0545	111	7.65

Da im erkalteten Apparat eine Zersetzung des Äthers direkt nicht bemerkbar, andererseits die Möglichkeit einer Dissoziation des

<sup>1</sup> *Tagebl. d. Naturforscherverslg.* (1889). Sekt. f. Chem.

<sup>2</sup> Erst nach Abschluß dieser Versuche wurde die Bemerkung von TRAUBE und NEUBERG (*Ber.* 24, 520) über die Einwirkung von Jod auf Äther in der Hitze gefunden.

Speziell die Dampfdichte des Jod ist in Atmosphären von Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Salzsäuregas untersucht worden, ohne daß sich bei diesen Gasen eine verschiedene Beeinflussung der Dichteänderung gezeigt hat. Es sollte nun versucht werden, ob bei Anwesenheit anderer Gasmoleküle die Dissoziation des Joddampfes vielleicht schon bei tieferer Temperatur eintreten würde. Bei der Wahl dieser Gase lag es nahe, die Dämpfe derjenigen Substanzen zu nehmen, welche das Jod mit verschiedener Farbe lösen, natürlich nur solche, bei welchen aller Voraussicht nach eine chemische Einwirkung durch das Jod bei höherer Temperatur ausgeschlossen war. Es wäre ja nicht undenkbar gewesen, daß diese Substanzen, welche das in Lösung befindliche Jodmolekül anscheinend verschieden beeinflussen, auch auf das Jod im dampfförmigen Zustande verschieden einwirken würden.

Die ersten Versuche wurden in dem gewöhnlichen V. MEYERSchen Apparat im Schwefeldampfe ausgeführt, und zwar nach der von V. MEYER und R. DEMUTH angegebenen Methode<sup>1</sup> durch Beimengung einer gewogenen Menge des betreffenden Lösungsmittels zum Jod. Als erstes Lösungsmittel wurde Äthyläther gewählt. Eine Einwirkung des Jod auf den Äthyläther war kaum anzunehmen; auch fand sich in der Litteratur keine Bemerkung hierüber.<sup>2</sup> Diese ersten Versuche mit dem Äthyläther ergaben sehr überraschende Resultate. Die Berechnung geschah in der Weise, daß das der gewogenen Menge Äther zukommende Volum von dem gefundenen Volum abgezogen und für die Differenz die Dampfdichte des Jod berechnet wurde.

Die Resultate waren folgende:

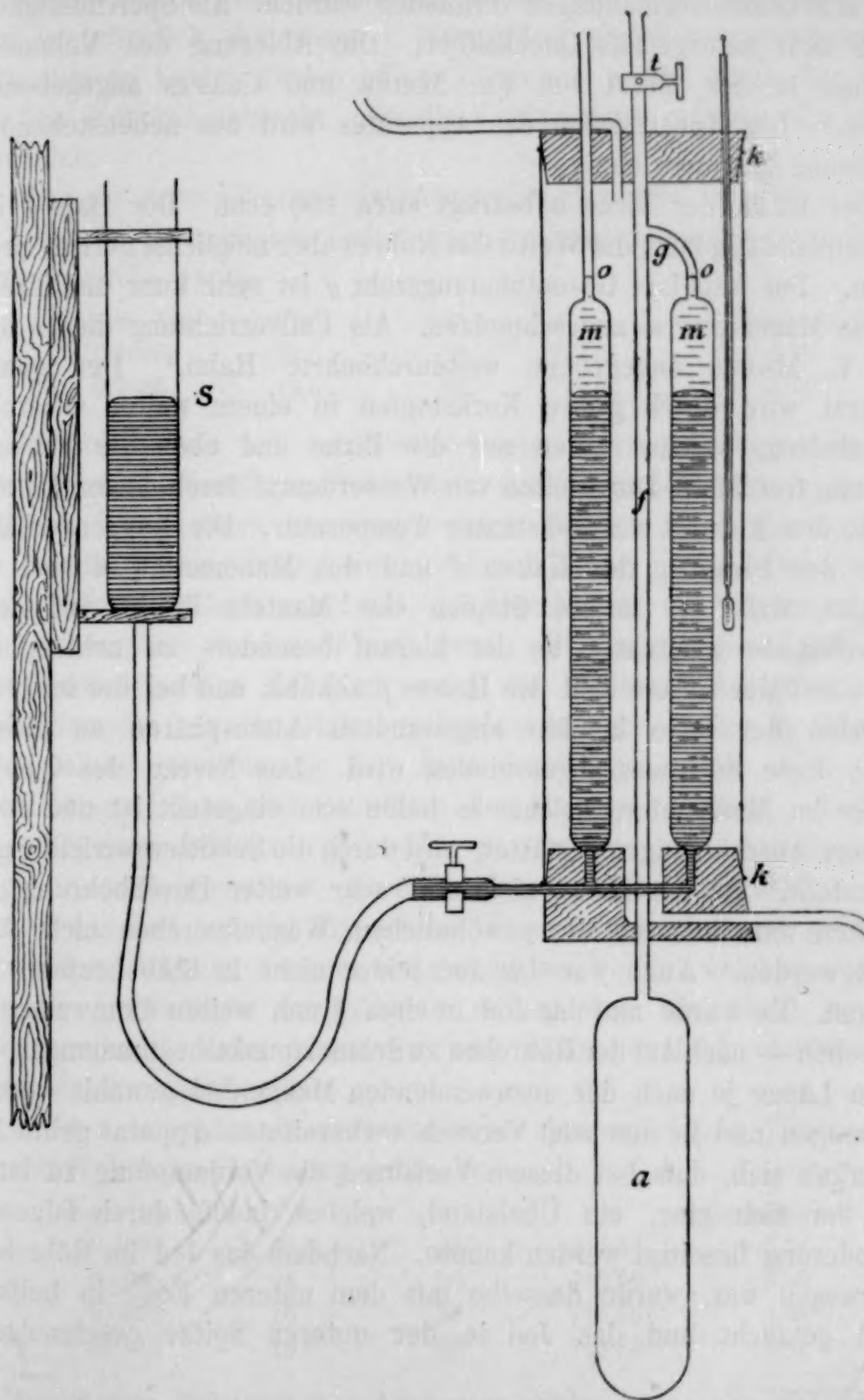
Angew. Menge Jod	Angew. Äther	J% auf Äther	Gefund. D
0.0195	0.078	25	4.25
0.0225	0.0695	32.4	4.95
0.0209	0.0536	38.9	5.62
0.0605	0.0545	111	7.65

Da im erkalteten Apparat eine Zersetzung des Äthers direkt nicht bemerkbar, andererseits die Möglichkeit einer Dissoziation des

<sup>1</sup> *Tagebl. d. Naturforscherverslg.* (1889). Sekt. f. Chem.

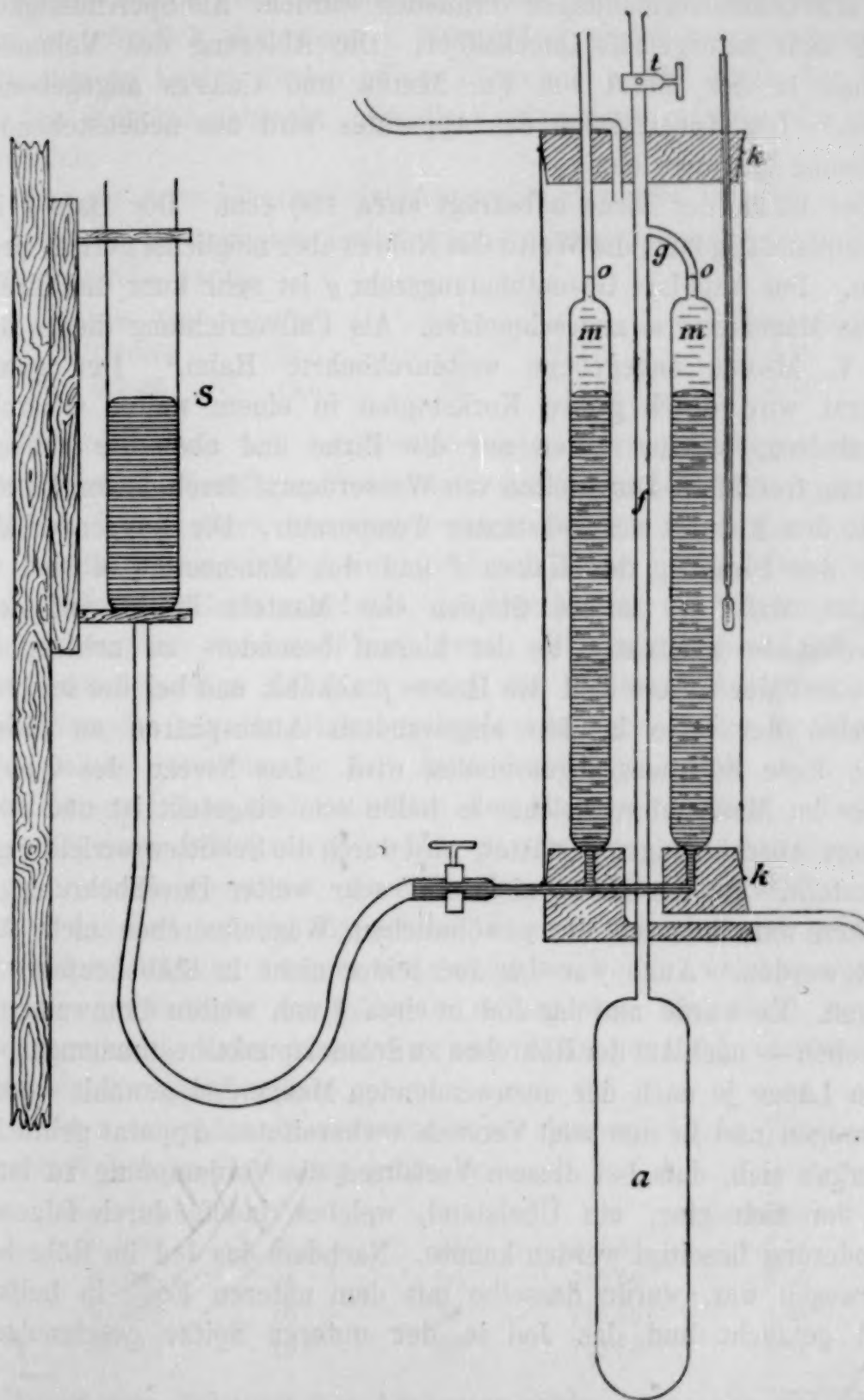
<sup>2</sup> Erst nach Abschluß dieser Versuche wurde die Bemerkung von TRAUBE und NEUBERG (*Ber.* 24, 520) über die Einwirkung von Jod auf Äther in der Hitze gefunden.

Joddampfes nicht ausgeschlossen war, wurde nun ein Apparat konstruiert, der gestattete, das Jod direkt in einer Atmosphäre des



Lösungsmittels zu verdampfen. Bei diesem Apparat mußte der außerhalb des Schwefelbades befindliche Teil zusammen mit dem

Joddampfes nicht ausgeschlossen war, wurde nun ein Apparat konstruiert, der gestattete, das Jod direkt in einer Atmosphäre des



Lösungsmittels zu verdampfen. Bei diesem Apparat mußte der außerhalb des Schwefelbades befindliche Teil zusammen mit dem

Messrohr auf einer konstanten, über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegenden Temperatur erhalten werden; ferner war erforderlich, daß alle Gummiverbindungen vermieden wurden. Als Sperrflüssigkeit ergab sich naturgemäfs Quecksilber. Die Ablesung des Volumens geschah in der zuerst von FR. MEIER und CRAFTS angegebenen Weise.<sup>1</sup> Die Konstruktion des Apparates wird aus nebenstehender Zeichnung klar werden.

Der Inhalt der Birne *a* beträgt circa 150 ccm. Der Hals *f* ist verhältnismäfsig lang, die Weite des Rohres aber möglichst gering, circa 3 mm. Das kapillare Gasentbindungsrohr *g* ist sehr kurz und direkt an das Manometer *m* angeschmolzen. Als Fallvorrichtung diente der von V. MEYER angegebene weitdurchbohrte Hahn.<sup>2</sup> Der ganze Apparat wird durch grofse Korkstopfen in einem weiten Glasrohr festgehalten, welches unten nur die Birne und oben die Fallvorrichtung frei läfst. Durchleiten von Wasserdampf durch diesen Mantel erhält den Apparat auf konstanter Temperatur. Die Längenverhältnisse der Birne *a*, des Halses *f* und des Manometers *m* sind so gewählt, daß der untere Stopfen des Mantels direkt auf dem Schwefelbade aufsteht. Es ist hierauf besonders zu achten, da sich sonst der untere Teil des Halses *f* abkühlt und bei der leichten Diffusion der Gase in den angewandten Atmosphären an dieser Stelle feste Substanz abgeschieden wird. Das Niveau des Quecksilbers im Manometer, welches in halbe ccm eingeteilt ist und noch kleinere Abschätzungen gestattet, wird durch die Schlittenvorrichtung *S* eingestellt. Da der Hahn nicht mit sehr weiter Durchbohrung zu erhalten war, konnten die gewöhnlichen Wägeeimerchen nicht benutzt werden. Auch war das Jod leider nicht in Stäbchenform zu bringen. Es wurde nun das Jod in circa 1 mm weiten dünnwandigen Röhrchen — nach Art der Röhrchen zu Schmelzpunktsbestimmungen —, deren Länge je nach der anzuwendenden Menge Jod gewählt wurde, abgewogen und in den zum Versuch vorbereiteten Apparat gebracht. Es ergab sich, daß bei diesem Verfahren die Verdampfung zu langsam vor sich ging, ein Übelstand, welcher indess durch folgende Abänderung beseitigt werden konnte. Nachdem das Jod im Röhrchen abgewogen war, wurde dasselbe mit dem unteren Ende in heißen Sand getaucht und das Jod in der unteren Spitze geschmolzen.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 851. NILSON-PETTERSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17**, 987. BILTZ und VICTOR MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 2767.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 1624.

Messrohr auf einer konstanten, über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegenden Temperatur erhalten werden; ferner war erforderlich, daß alle Gummiverbindungen vermieden wurden. Als Sperrflüssigkeit ergab sich naturgemäfs Quecksilber. Die Ablesung des Volumens geschah in der zuerst von FR. MEIER und CRAFTS angegebenen Weise.<sup>1</sup> Die Konstruktion des Apparates wird aus nebenstehender Zeichnung klar werden.

Der Inhalt der Birne *a* beträgt circa 150 ccm. Der Hals *f* ist verhältnismäfsig lang, die Weite des Rohres aber möglichst gering, circa 3 mm. Das kapillare Gasentbindungsrohr *g* ist sehr kurz und direkt an das Manometer *m* angeschmolzen. Als Fallvorrichtung diente der von V. MEYER angegebene weitdurchbohrte Hahn.<sup>2</sup> Der ganze Apparat wird durch grofse Korkstopfen in einem weiten Glasrohr festgehalten, welches unten nur die Birne und oben die Fallvorrichtung frei läfst. Durchleiten von Wasserdampf durch diesen Mantel erhält den Apparat auf konstanter Temperatur. Die Längenverhältnisse der Birne *a*, des Halses *f* und des Manometers *m* sind so gewählt, daß der untere Stopfen des Mantels direkt auf dem Schwefelbade aufsteht. Es ist hierauf besonders zu achten, da sich sonst der untere Teil des Halses *f* abkühlt und bei der leichten Diffusion der Gase in den angewandten Atmosphären an dieser Stelle feste Substanz abgeschieden wird. Das Niveau des Quecksilbers im Manometer, welches in halbe ccm eingeteilt ist und noch kleinere Abschätzungen gestattet, wird durch die Schlittenvorrichtung *S* eingestellt. Da der Hahn nicht mit sehr weiter Durchbohrung zu erhalten war, konnten die gewöhnlichen Wägeeimerchen nicht benutzt werden. Auch war das Jod leider nicht in Stäbchenform zu bringen. Es wurde nun das Jod in circa 1 mm weiten dünnwandigen Röhrchen — nach Art der Röhrchen zu Schmelzpunktsbestimmungen —, deren Länge je nach der anzuwendenden Menge Jod gewählt wurde, abgewogen und in den zum Versuch vorbereiteten Apparat gebracht. Es ergab sich, daß bei diesem Verfahren die Verdampfung zu langsam vor sich ging, ein Übelstand, welcher indess durch folgende Abänderung beseitigt werden konnte. Nachdem das Jod im Röhrchen abgewogen war, wurde dasselbe mit dem unteren Ende in heißen Sand getaucht und das Jod in der unteren Spitze geschmolzen.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 851. NILSON-PETTERSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17**, 987. BILTZ und VICTOR MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 2767.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 1624.

Diese wurde nun vorsichtig über einem Tiegelchen abgebrochen, gewogen, dann erhitzt und wieder gewogen. Die Differenz ergibt dann die Menge Jod, welche durch das Abbrechen der Spitze von der ursprünglich abgewogenen Menge Jod wieder weggenommen ist. Das nun an beiden Enden offene Röhrchen wurde durch den Hahn in den Apparat gebracht, und die Verdampfung erfolgte fast augenblicklich.

Um die Anwendbarkeit des Apparates zu prüfen, wurden zunächst 2 Versuche in trockener Luftatmosphäre vorgenommen, deren Resultate folgende waren:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene D
0.1685	21.5	98	717.01	8.73
0.1055	13.5	98	713.55	8.75

Es wurde nun mit den beabsichtigten Versuchen begonnen, und zwar wurden zuerst Dampfdichtebestimmungen in Ätheratmosphäre ausgeführt. Durch einen fein ausgezogenen Trichter wurde die Birne bis zu ungefähr einem Drittel mit absolutem Äther gefüllt. Dann wurde bei geöffnetem Hahn angeheizt, das Quecksilber im Manometer, das vorher ungefähr eingestellt war, genau auf den Nullpunkt gebracht, und nach längerem Erhitzen, wenn das sichtbare Ausströmen des Ätherdampfes aus dem Hahn nachgelassen hatte, dieser geschlossen. Die weitere Ausdehnung der Ätheratmosphäre wurde dann durch vorsichtiges Öffnen und Schließen des Hahnes reguliert. Nachdem das Volumen konstant geworden war, wozu, vom Anheizen des Apparates ab gerechnet, ungefähr 1½ Stunden erforderlich sind, wurde das Jod auf die angegebene Weise in den Apparat gebracht. Die augenblickliche Verdampfung ergab ein Volum, welches ungefähr für die gewöhnliche Dampfdichte richtig war, aber bald zunahm, zuerst schnell, dann langsamer und nach ungefähr einstündigem Erhitzen konstant wurde.

In den folgenden Bestimmungen ist das auf diese Weise abgelesene Volum in Rechnung gebracht:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene D
0.1083	21.5	98	711.69	5.17
0.1049	24	98	713.02	4.90
0.0692	16	98	715.45	4.83
0.0715	16.5	98	718.83	4.81

Nach dem Erkalten des Apparates schien nun aber das Jod in der Birne doch verändert, was jetzt bei der größeren Menge angewandten Jods leichter zu bemerken war, als bei den ersten

Diese wurde nun vorsichtig über einem Tiegelchen abgebrochen, gewogen, dann erhitzt und wieder gewogen. Die Differenz ergibt dann die Menge Jod, welche durch das Abbrechen der Spitze von der ursprünglich abgewogenen Menge Jod wieder weggenommen ist. Das nun an beiden Enden offene Röhrchen wurde durch den Hahn in den Apparat gebracht, und die Verdampfung erfolgte fast augenblicklich.

Um die Anwendbarkeit des Apparates zu prüfen, wurden zunächst 2 Versuche in trockener Luftatmosphäre vorgenommen, deren Resultate folgende waren:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene D
0.1685	21.5	98	717.01	8.73
0.1055	13.5	98	713.55	8.75

Es wurde nun mit den beabsichtigten Versuchen begonnen, und zwar wurden zuerst Dampfdichtebestimmungen in Ätheratmosphäre ausgeführt. Durch einen fein ausgezogenen Trichter wurde die Birne bis zu ungefähr einem Drittel mit absolutem Äther gefüllt. Dann wurde bei geöffnetem Hahn angeheizt, das Quecksilber im Manometer, das vorher ungefähr eingestellt war, genau auf den Nullpunkt gebracht, und nach längerem Erhitzen, wenn das sichtbare Ausströmen des Ätherdampfes aus dem Hahn nachgelassen hatte, dieser geschlossen. Die weitere Ausdehnung der Ätheratmosphäre wurde dann durch vorsichtiges Öffnen und Schließen des Hahnes reguliert. Nachdem das Volumen konstant geworden war, wozu, vom Anheizen des Apparates ab gerechnet, ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stunden erforderlich sind, wurde das Jod auf die angegebene Weise in den Apparat gebracht. Die augenblickliche Verdampfung ergab ein Volum, welches ungefähr für die gewöhnliche Dampfdichte richtig war, aber bald zunahm, zuerst schnell, dann langsamer und nach ungefähr einstündigem Erhitzen konstant wurde.

In den folgenden Bestimmungen ist das auf diese Weise abgelesene Volum in Rechnung gebracht:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene D
0.1083	21.5	98	711.69	5.17
0.1049	24	98	713.02	4.90
0.0692	16	98	715.45	4.83
0.0715	16.5	98	718.83	4.81

Nach dem Erkalten des Apparates schien nun aber das Jod in der Birne doch verändert, was jetzt bei der grösseren Menge angewandten Jods leichter zu bemerken war, als bei den ersten

Versuchen. Um eine etwaige chemische Veränderung des Jod festzustellen, wurde nach den beiden letzten Versuchen das Jod im erkalteten Apparat titriert.

Es ergab sich:

Angewandte Menge Jod:	Gefundene Menge Jod:
0.0692	0.00575
0.0715	0.00432

Die Voraussetzung einer Dissoziation des Jods hat sich also nicht bestätigt. Jod wirkt auf Äther bei der Temperatur des siedenden Schwefels schon unter gewöhnlichem Druck ein.<sup>1</sup>

Eine Bestimmung in Chloroformatmosphäre ergab folgende Resultate:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene D
0.0893	11.5	98	704.35	8.789
0.0802	11.5	98	715.52	8.53

Nach dem letzten Versuch wurde das Jod titriert.

Es ergab sich:

Angewandte Menge Jod	Gefundene Menge Jod
0.0802	0.08019

Eine Abweichung von der bekannten Dichteänderung des Joddampfes findet also weder in Chloroform- noch in Ätheratmosphäre (wenn man bei letzterem Versuch von der später stattfindenden Zersetzung absieht) statt. — Sowohl in Äther- wie in Chloroformatmosphäre diffundiert der Joddampf sehr schnell in den unteren Teil des Halses. Eine Sublimation ist aber bei der Temperatur des Wasserdampfmantels nicht zu befürchten.

<sup>1</sup> Um die bei Einwirkung von Jod auf Äther entstehenden Produkte oberflächlich kennen zu lernen, wurde Jod und Äther im Rohre eingeschmolzen und circa 7 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Lösung farblos, der Druck im Rohr gering. An den Wandungen hatte sich eine schwarze Masse abgeschieden: Kohle. Ferner waren kleine quadratische Kryställchen bemerkbar. Die Lösung enthielt Äther und eine ölige, in H<sub>2</sub>O unlösliche, weinähnlich riechende, jodhaltige, nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Substanz. In Äther unlöslich, leicht löslich in Alkohol, stark hygroskopisch und ebenfalls jodhaltig, bleibt eine feste Substanz zurück. Sie krystallisiert aus der Lösung in Alkohol durch Zusatz von Äther in langen feinen Nadelchen und ist anscheinend ein jodwasserstoffsäures Salz. Alle diese Substanzen wurden jedoch in so geringer Menge erhalten, daß eine weitere Untersuchung, die ja auch nicht im Bereich dieser Arbeit lag, ausgeschlossen war.

Versuchen. Um eine etwaige chemische Veränderung des Jod festzustellen, wurde nach den beiden letzten Versuchen das Jod im erkalteten Apparat titriert.

Es ergab sich:

Angewandte Menge Jod:	Gefundene Menge Jod:
0.0692	0.00575
0.0715	0.00432

Die Voraussetzung einer Dissoziation des Jods hat sich also nicht bestätigt. Jod wirkt auf Äther bei der Temperatur des siedenden Schwefels schon unter gewöhnlichem Druck ein.<sup>1</sup>

Eine Bestimmung in Chloroformatmosphäre ergab folgende Resultate:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene D
0.0893	11.5	98	704.35	8.789
0.0802	11.5	98	715.52	8.53

Nach dem letzten Versuch wurde das Jod titriert.

Es ergab sich:

Angewandte Menge Jod	Gefundene Menge Jod
0.0802	0.08019

Eine Abweichung von der bekannten Dichteänderung des Joddampfes findet also weder in Chloroform- noch in Ätheratmosphäre (wenn man bei letzterem Versuch von der später stattfindenden Zersetzung absieht) statt. — Sowohl in Äther- wie in Chloroformatmosphäre diffundiert der Joddampf sehr schnell in den unteren Teil des Halses. Eine Sublimation ist aber bei der Temperatur des Wasserdampfmantels nicht zu befürchten.

<sup>1</sup> Um die bei Einwirkung von Jod auf Äther entstehenden Produkte oberflächlich kennen zu lernen, wurde Jod und Äther im Rohre eingeschmolzen und circa 7 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Lösung farblos, der Druck im Rohr gering. An den Wandungen hatte sich eine schwarze Masse abgeschieden: Kohle. Ferner waren kleine quadratische Kryställchen bemerkbar. Die Lösung enthielt Äther und eine ölige, in H<sub>2</sub>O unlösliche, weinähnlich riechende, jodhaltige, nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Substanz. In Äther unlöslich, leicht löslich in Alkohol, stark hygroskopisch und ebenfalls jodhaltig, bleibt eine feste Substanz zurück. Sie krystallisiert aus der Lösung in Alkohol durch Zusatz von Äther in langen feinen Nadelchen und ist anscheinend ein jodwasserstoffsäures Salz. Alle diese Substanzen wurden jedoch in so geringer Menge erhalten, daß eine weitere Untersuchung, die ja auch nicht im Bereich dieser Arbeit lag, ausgeschlossen war.

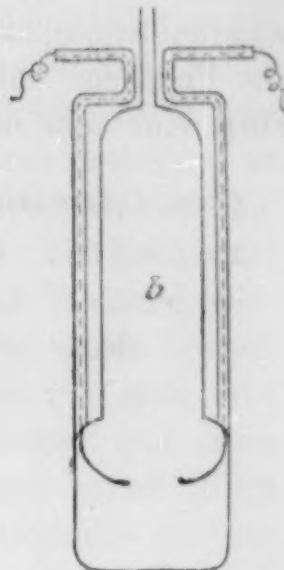
Anschließend an diese Untersuchungen wurden mit demselben Apparat noch folgende Versuche ausgeführt:

1. Dampfdichtebestimmung von Jod in Wasserstoffatmosphäre. Das Resultat war:

Angew. Menge Jod	Vol.	t	b	Berechnete D.
0.1021	12.8	98	724.02	8.8

2. Es wurde die Birne nach der in der Zeichnung angedeuteten Form *b* verändert.

Durch die beiden seitwärts angeschmolzenen Glasröhren wurden in den unteren Teil der Birne Platindrähte eingeführt, zwischen denen während des Versuches kräftige Induktionsfunken übersprangen. Der Apparat war mit Stickstoff gefüllt.



Der Versuch ergab:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene D
0.2845	36.3	97.5	716.90	8.72

Auch bei dieser Versuchsanordnung war keine Abweichung von der theoretischen Dampfdichte für  $J_2$  zu beobachten. Es stimmt dieses letztere Ergebnis überein mit den Untersuchungen von PERMAN<sup>1</sup> und steht im Gegensatz zu den Angaben von THOMSON,<sup>2</sup> daß der Dissoziationsgrad des Joddampfes durch den Induktionsfunken stark beeinflusst wird.

Die Hoffnung, durch die angewandten Versuchsbedingungen eine Möglichkeit zu finden, das Absorptionsspektrum des einatomigen Joddampfes schon bei einer Temperatur zu beobachten, bei welcher derselbe noch kein eigenes Licht aussendet, hat sich nicht erfüllt. Jedoch scheinen Spektraluntersuchungen der verschieden gefärbten Jodlösungen im Zusammenhang mit Molekulargewichtsbestimmungen nach den neuen Methoden günstigere Resultate zu liefern; über diese Versuche soll an anderem Orte berichtet werden.

<sup>1</sup> *Royal Soc. Proc.* 48, 45.    <sup>2</sup> *Chem. News.* 55, 252.

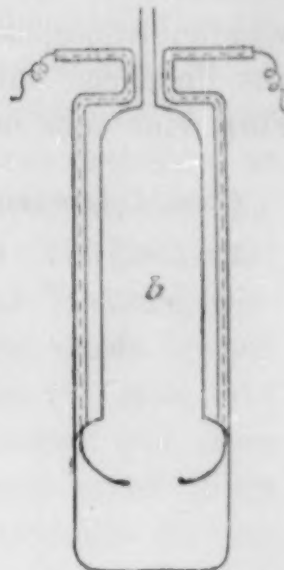
Anschließend an diese Untersuchungen wurden mit demselben Apparat noch folgende Versuche ausgeführt:

1. Dampfdichtebestimmung von Jod in Wasserstoffatmosphäre. Das Resultat war:

Angew. Menge Jod	Vol.	t	b	Berechnete D.
0.1021	12.8	98	724.02	8.8

2. Es wurde die Birne nach der in der Zeichnung angedeuteten Form *b* verändert.

Durch die beiden seitwärts angeschmolzenen Glasröhren wurden in den unteren Teil der Birne Platindrähte eingeführt, zwischen denen während des Versuches kräftige Induktionsfunken übersprangen. Der Apparat war mit Stickstoff gefüllt.



Der Versuch ergab:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene D
0.2845	36.3	97.5	716.90	8.72

Auch bei dieser Versuchsanordnung war keine Abweichung von der theoretischen Dampfdichte für  $J_2$  zu beobachten. Es stimmt dieses letztere Ergebnis überein mit den Untersuchungen von PERMAN<sup>1</sup> und steht im Gegensatz zu den Angaben von THOMSON,<sup>2</sup> daß der Dissoziationsgrad des Joddampfes durch den Induktionsfunken stark beeinflusst wird.

Die Hoffnung, durch die angewandten Versuchsbedingungen eine Möglichkeit zu finden, das Absorptionsspektrum des einatomigen Joddampfes schon bei einer Temperatur zu beobachten, bei welcher derselbe noch kein eigenes Licht aussendet, hat sich nicht erfüllt. Jedoch scheinen Spektraluntersuchungen der verschieden gefärbten Jodlösungen im Zusammenhang mit Molekulargewichtsbestimmungen nach den neuen Methoden günstigere Resultate zu liefern; über diese Versuche soll an anderem Orte berichtet werden.

<sup>1</sup> *Royal Soc. Proc.* 48, 45.    <sup>2</sup> *Chem. News.* 55, 252.

Die beschriebene Modifikation der VICTOR MEYERSchen Dampfdichteapparates dürfte vielleicht geeignete Verwendung finden, wenn es sich bei Dampfdichtebestimmungen darum handelt, durch Wahl einer bestimmten Atmosphäre, besonders einer Atmosphäre einer leicht flüchtigen Substanz, wie z. B. Äther, die Verdampfung, beziehungsweise Dissoziation des zu untersuchenden Körpers zu beeinflussen. Auch für Bestimmungen in den gewöhnlich angewandten Atmosphären ist der Apparat zu empfehlen, da die Ablesung des Volumens durch Verdrängung einer Quecksilbersäule in obiger Form eine sehr bequeme und genaue ist.

*Chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.*

Die beschriebene Modifikation der VICTOR MEYERSchen Dampfdichteapparates dürfte vielleicht geeignete Verwendung finden, wenn es sich bei Dampfdichtebestimmungen darum handelt, durch Wahl einer bestimmten Atmosphäre, besonders einer Atmosphäre einer leicht flüchtigen Substanz, wie z. B. Äther, die Verdampfung, beziehungsweise Dissoziation des zu untersuchenden Körpers zu beeinflussen. Auch für Bestimmungen in den gewöhnlich angewandten Atmosphären ist der Apparat zu empfehlen, da die Ablesung des Volumens durch Verdrängung einer Quecksilbersäule in obiger Form eine sehr bequeme und genaue ist.

*Chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.*

## Die Elektrolyse von Metall-Formiaten.

Von

HILL SLOANE WARWICK.<sup>1</sup>

Da die Leichtigkeit, mit welcher einige Metallformiate durch Erhitzen, oder wie in dem Falle von Silber und Quecksilber selbst durch die Einwirkung des Lichtes zu Metall reduziert werden, hoffen liefs, dafs Formiate mit besonderem Vorteil zur Elektrolyse dienen könnten, so wurden folgende Reihen von Experimenten ausgeführt an Lösungen von Kupfer-, Zink- und Cadmium-Formiaten, um den Einfluß der Verdünnung, der Temperatur und der Pol-Entfernung ebenso wie die zur quantitativen Bestimmung und Trennung notwendigen Bedingungen kennen zu lernen. Der Strom wurde erzeugt von einer Batterie von zehn Zellen des „crowfoot“-Typus, von denen jede Zelle 3.1 dm Höhe, 1.9 dm Durchmesser und einen Inhalt von 2 l besafs. Die Dimensionen der Zinkplatten waren 1.5 cm zu 1.5 cm, die der radialen, den positiven Pol bildenden Kupferplatten gleichfalls 1.5 cm zu 1.5 cm. Mit Hülfe dieser Batterie wurde ein verhältnismäfsig konstanter Strom von 2.8 ccm Knallgas in der Minute, nachdem die Zellen einige Zeit in Thätigkeit gesetzt waren, erzeugt.

Die Stromstärke wurde mit einem gewöhnlichen Voltameter gemessen und beim Beginn, sowie zu Ende eines jeden Experimentes bestimmt. Zur Ausfällung kleiner Mengen Metall benutzte man 3.8 cm breite Elektroden von dickem Platinblech, welche 3.8 cm in die Flüssigkeit eintauchten. Für Quantitäten über 0.05 g erwiesen sich dieselben als ungenügend, indem dann das Metall grofse Neigung zeigte, sich schwammig an den Ecken niederzuschlagen. Bei den ersten Bestimmungen wurde eine, ungefähr 67 g wiegende Platinschale von 150 ccm Inhalt angewandt, später eine solche von 117 g Gewicht und 275 ccm Inhalt. Die mittelst der gröfseren Schale erhaltenen Resultate waren notwendigerweise etwas weniger genau, als die mit der kleineren. Der positive Pol bestand aus einem dicken Platindraht, dessen unterer Teil zu einer horizontalen Spirale gewunden war. Für einige der Trennungen wurde es vorteilhafter gefunden, an Stelle der Spirale einen kleinen Platintiegel von 2.5 cm

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

## Die Elektrolyse von Metall-Formiaten.

Von

HILL SLOANE WARWICK.<sup>1</sup>

Da die Leichtigkeit, mit welcher einige Metallformiate durch Erhitzen, oder wie in dem Falle von Silber und Quecksilber selbst durch die Einwirkung des Lichtes zu Metall reduziert werden, hoffen liefs, dafs Formiate mit besonderem Vorteil zur Elektrolyse dienen könnten, so wurden folgende Reihen von Experimenten ausgeführt an Lösungen von Kupfer-, Zink- und Cadmium-Formiaten, um den Einfluß der Verdünnung, der Temperatur und der Pol-Entfernung ebenso wie die zur quantitativen Bestimmung und Trennung notwendigen Bedingungen kennen zu lernen. Der Strom wurde erzeugt von einer Batterie von zehn Zellen des „crowfoot“-Typus, von denen jede Zelle 3.1 dm Höhe, 1.9 dm Durchmesser und einen Inhalt von 2 l besafs. Die Dimensionen der Zinkplatten waren 1.5 cm zu 1.5 cm, die der radialen, den positiven Pol bildenden Kupferplatten gleichfalls 1.5 cm zu 1.5 cm. Mit Hülfe dieser Batterie wurde ein verhältnismäfsig konstanter Strom von 2.8 ccm Knallgas in der Minute, nachdem die Zellen einige Zeit in Thätigkeit gesetzt waren, erzeugt.

Die Stromstärke wurde mit einem gewöhnlichen Voltameter gemessen und beim Beginn, sowie zu Ende eines jeden Experimentes bestimmt. Zur Ausfällung kleiner Mengen Metall benutzte man 3.8 cm breite Elektroden von dickem Platinblech, welche 3.8 cm in die Flüssigkeit eintauchten. Für Quantitäten über 0.05 g erwiesen sich dieselben als ungenügend, indem dann das Metall grofse Neigung zeigte, sich schwammig an den Ecken niederzuschlagen. Bei den ersten Bestimmungen wurde eine, ungefähr 67 g wiegende Platinschale von 150 ccm Inhalt angewandt, später eine solche von 117 g Gewicht und 275 ccm Inhalt. Die mittelst der gröfseren Schale erhaltenen Resultate waren notwendigerweise etwas weniger genau, als die mit der kleineren. Der positive Pol bestand aus einem dicken Platindraht, dessen unterer Teil zu einer horizontalen Spirale gewunden war. Für einige der Trennungen wurde es vorteilhafter gefunden, an Stelle der Spirale einen kleinen Platintiegel von 2.5 cm

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

Höhe und 2.8 cm Durchmesser anzuwenden, welcher mit einem Kork verschlossen war, durch den ein Kupferdraht bis zum Boden des Tiegels ging. Zur Regulierung des Abstandes zwischen den Polen verwendete man ein Filtrier-Stativ, in dessen beweglichem Arm eine gewöhnliche Klemmschraube eingefügt war, mit der die Anode verbunden wurde.

Folgende Formiate wurden dargestellt:

#### Cupriformiat.

Dieses Salz erhielt man durch Fällern einer heißen Kupfervitriol-Lösung mit Kalilauge, vollständiges Auswaschen des Niederschlages durch Dekantieren und Auflösen desselben in Ameisensäure vom spezifischen Gewicht 1.015. Letztere wurde auf die gewöhnliche Weise aus Oxalsäure und Glycerin dargestellt, indem man durch das Gemisch einen Wasserdampfstrom hindurchleitete, um eine zu starke Temperaturerhöhung und damit die Bildung von Zersetzungsprodukten zu verhindern. Das Salz krystallisierte man durch freiwillige Verdunstung in einem Strom warmer Luft. Beim Umkrystallisieren resultierten in reichlicher Ausbeute große, blaue monokline Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , welche in trockener Luft verwitern, in acht Teilen Wasser löslich sind und beim Kochen in das kaum lösliche basische Salz,  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ , verwandelt werden.

#### Zinkformiat.

Eine Lösung von gewöhnlichem krystallisierten Zinksulfat wurde mit einem Überschuss von Soda fast bis zum Sieden erhitzt, das gefällte basische Karbonat durch Dekantation völlig ausgewaschen und in heißer Ameisensäure gelöst. Die Lösung konzentrierte man und ließ sie stehen, nachdem von einem geringen, beim Erhitzen gebildeten Niederschlag, der mit Rhodankalium die Eisenreaktion gab, abfiltriert worden war. Es schieden sich monokline Prismen von der Formel  $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aus, isomorph mit dem Cadmiumsalz, luftbeständig und löslich in 24 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

#### Cadmiumformiat.

Dieses Salz wurde bereitet durch Auflösen von durch Destillation im Vacuum gereinigtem Cadmium in Salpetersäure, Neutralisieren

Höhe und 2.8 cm Durchmesser anzuwenden, welcher mit einem Kork verschlossen war, durch den ein Kupferdraht bis zum Boden des Tiegels ging. Zur Regulierung des Abstandes zwischen den Polen verwendete man ein Filtrier-Stativ, in dessen beweglichem Arm eine gewöhnliche Klemmschraube eingefügt war, mit der die Anode verbunden wurde.

Folgende Formiate wurden dargestellt:

#### Cupriformiat.

Dieses Salz erhielt man durch Fällen einer heißen Kupfervitriol-Lösung mit Kalilauge, vollständiges Auswaschen des Niederschlages durch Dekantieren und Auflösen desselben in Ameisensäure vom spezifischen Gewicht 1.015. Letztere wurde auf die gewöhnliche Weise aus Oxalsäure und Glycerin dargestellt, indem man durch das Gemisch einen Wasserdampfstrom hindurchleitete, um eine zu starke Temperaturerhöhung und damit die Bildung von Zersetzungsprodukten zu verhindern. Das Salz krystallisierte man durch freiwillige Verdunstung in einem Strom warmer Luft. Beim Umkrystallisieren resultierten in reichlicher Ausbeute große, blaue monokline Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , welche in trockener Luft verwitern, in acht Teilen Wasser löslich sind und beim Kochen in das kaum lösliche basische Salz,  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ , verwandelt werden.

#### Zinkformiat.

Eine Lösung von gewöhnlichem krystallisierten Zinksulfat wurde mit einem Überschuss von Soda fast bis zum Sieden erhitzt, das gefällte basische Karbonat durch Dekantation völlig ausgewaschen und in heißer Ameisensäure gelöst. Die Lösung konzentrierte man und ließ sie stehen, nachdem von einem geringen, beim Erhitzen gebildeten Niederschlag, der mit Rhodankalium die Eisenreaktion gab, abfiltriert worden war. Es schieden sich monokline Prismen von der Formel  $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aus, isomorph mit dem Cadmiumsalz, luftbeständig und löslich in 24 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

#### Cadmiumformiat.

Dieses Salz wurde bereitet durch Auflösen von durch Destillation im Vacuum gereinigtem Cadmium in Salpetersäure, Neutralisieren

mit einer heißen Lösung von Kaliumkarbonat, Dekantation des Niederschlags bis zur Reinheit und Auflösen des letzteren in Ameisensäure. Es entstanden groÙe monokline Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Cd}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , die luftbeständig und leicht löslich in Wasser sind.<sup>1</sup>

#### Bleiformiat.

Eine Mischung der Lösungen von Bleiacetat und Natriumformiat wurden stehen gelassen. Nach und nach schieden sich groÙe, weiÙe, wasserfreie, rhombische Krystalle ab in Form radialer Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, wobei aber teilweiser Zerfall in freie Säure und ein basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung eintritt.

#### Cobaltoformiat.

Eine heiÙe Lösung von Cobaltosulfat neutralisierte man mit Natronlauge, wusch den Niederschlag durch Dekantation, bis nur noch Spuren des Fällungsmittels vorhanden waren, löste ihn in Ameisensäure und verdampfte im warmen Luftstrom. Das Salz krystallisierte in Krusten, bestehend aus schlecht ausgebildeten Individuen von der Formel  $\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welche sich schwierig zu einer rötlich gefärbten Flüssigkeit lösen.

#### Manganoformiat.

Dieses Salz wurde dargestellt aus Manganokarbonat, indem man eine heiÙe Lösung von Manganosulfat mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzte und so rasch als möglich dekantierte, wobei nur noch Spuren löslicher Salze in dem Niederschlage zurückblieben. Die Lösung des Niederschlags in Ameisensäure lieÙ man langsam krystallisieren; die so erhaltenen Krystalle wurden umkrystallisiert. Dieselben bilden dann kleine, blaÙ-rötliche monokline Prismen, löslich in fünfzehn Teilen Wasser, und enthalten zwei Moleküle Krystallwasser.

<sup>1</sup> In der letzten Ausgabe von WATTS'S *Dictionary of Chemistry* sind die Formeln  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$  und  $\text{Cd}(\text{HCO}_2)_2$  für das Kupfer- resp. Cadmiumsalz aufgeführt, entgegen den Angaben aller anderen Autoren. Zur Entscheidung dieser Frage angestellte Versuche ergaben die Richtigkeit der oben erwähnten Formeln, wie auch letztere für gewöhnlich in gleicher Weise geschrieben werden.

mit einer heißen Lösung von Kaliumkarbonat, Dekantation des Niederschlags bis zur Reinheit und Auflösen des letzteren in Ameisensäure. Es entstanden groÙe monokline Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Cd}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , die luftbeständig und leicht löslich in Wasser sind.<sup>1</sup>

#### Bleiformiat.

Eine Mischung der Lösungen von Bleiacetat und Natriumformiat wurden stehen gelassen. Nach und nach schieden sich groÙe, weiÙe, wasserfreie, rhombische Krystalle ab in Form radialer Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, wobei aber teilweiser Zerfall in freie Säure und ein basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung eintritt.

#### Cobaltoformiat.

Eine heiÙe Lösung von Cobaltosulfat neutralisierte man mit Natronlauge, wusch den Niederschlag durch Dekantation, bis nur noch Spuren des Fällungsmittels vorhanden waren, löste ihn in Ameisensäure und verdampfte im warmen Luftstrom. Das Salz krystallisierte in Krusten, bestehend aus schlecht ausgebildeten Individuen von der Formel  $\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welche sich schwierig zu einer rötlich gefärbten Flüssigkeit lösen.

#### Manganoformiat.

Dieses Salz wurde dargestellt aus Manganokarbonat, indem man eine heiÙe Lösung von Manganosulfat mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzte und so rasch als möglich dekantierte, wobei nur noch Spuren löslicher Salze in dem Niederschlage zurückblieben. Die Lösung des Niederschlags in Ameisensäure lieÙ man langsam krystallisieren; die so erhaltenen Krystalle wurden umkrystallisiert. Dieselben bilden dann kleine, blaÙ-rötliche monokline Prismen, löslich in fünfzehn Teilen Wasser, und enthalten zwei Moleküle Krystallwasser.

<sup>1</sup> In der letzten Ausgabe von WATTS'S *Dictionary of Chemistry* sind die Formeln  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$  und  $\text{Cd}(\text{HCO}_2)_2$  für das Kupfer- resp. Cadmiumsalz aufgeführt, entgegen den Angaben aller anderen Autoren. Zur Entscheidung dieser Frage angestellte Versuche ergaben die Richtigkeit der oben erwähnten Formeln, wie auch letztere für gewöhnlich in gleicher Weise geschrieben werden.

### Nickeloformiat.

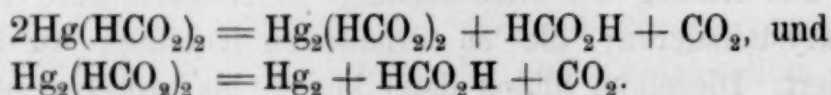
Eine Lösung von Nickelchlorür behandelte man mit einem geringen Überschuss von Natronlauge, dekantierte die Fällung mehrere Male mit heissem Wasser, löste sie in Säure und verdampfte. Die resultierende grünliche Kruste von sehr kleinen, glänzenden, grünen Nadeln war  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Ferriformiat.

Der mit einem Überschuss von Ammoniak in Ferrichlorid entstandene Niederschlag wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, darauf mit Ameisensäure bei einer  $70^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur digeriert; erst in einigen Stunden erfolgte die vollständige Lösung des Eisenhydroxyds. Die tiefrote Lösung überliess man der freiwilligen Verdunstung. Gelblich-rote Nadeln in radialen Krystall-Büscheln schieden sich ab, welche ein liches, lockeres, kohärentes Pulver bildeten. Wenn das Salz bei mässiger Temperatur getrocknet wurde, war es in kaltem Wasser mit saurer Reaktion ziemlich löslich. Wässrige Lösungen desselben werden beim Erwärmen trübe infolge teilweiser Zersetzung in Eisenhydroxyd und freie Säure. Eine ähnliche Zersetzung erleiden die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nach einigem Stehen. (Die Darstellung dieses Salzes wurde wegen seiner grösseren Löslichkeit der des Ferroformiates vorgezogen.)

### Mercuriformiat.

Quecksilberoxyd wurde in Ameisensäure gelöst, aber schon beim gelinden Erwärmen der Lösung zersetzte sich diese in das sehr spärlich lösliche weisse Mercuroformiat, Kohlendioxyd und Ameisensäure, entsprechend folgenden Gleichungen:



Der Niederschlag war grau gefärbt durch die Anwesenheit von metallischem Quecksilber. Die Neigung, sich zu zersetzen, ist bei dem Salze so gross, dass diese Umwandlungen in seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur Platz greifen, und zwar leicht im Lichte, doch auch, allerdings langsamer, selbst im dunkeln. Das Mercurosalz bildet kleine, glänzende Kryställchen, unlöslich in Wasser, und wird bei fortgesetztem Erwärmen vollständig zu metallischem Quecksilber reduziert. Die Formiate von Silber, Wismut

### Nickeloformiat.

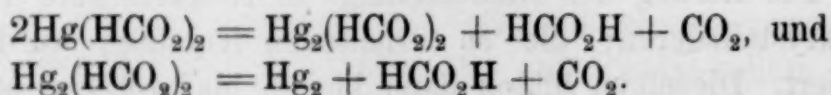
Eine Lösung von Nickelchlorür behandelte man mit einem geringen Überschuss von Natronlauge, dekantierte die Fällung mehrere Male mit heissem Wasser, löste sie in Säure und verdampfte. Die resultierende grünliche Kruste von sehr kleinen, glänzenden, grünen Nadeln war  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Ferriformiat.

Der mit einem Überschuss von Ammoniak in Ferrichlorid entstandene Niederschlag wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, darauf mit Ameisensäure bei einer  $70^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur digeriert; erst in einigen Stunden erfolgte die vollständige Lösung des Eisenhydroxyds. Die tiefrote Lösung überliess man der freiwilligen Verdunstung. Gelblich-rote Nadeln in radialen Krystall-Büscheln schieden sich ab, welche ein liches, lockeres, kohärentes Pulver bildeten. Wenn das Salz bei mässiger Temperatur getrocknet wurde, war es in kaltem Wasser mit saurer Reaktion ziemlich löslich. Wässrige Lösungen desselben werden beim Erwärmen trübe infolge teilweiser Zersetzung in Eisenhydroxyd und freie Säure. Eine ähnliche Zersetzung erleiden die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nach einigem Stehen. (Die Darstellung dieses Salzes wurde wegen seiner grösseren Löslichkeit der des Ferroformiates vorgezogen.)

### Mercuriformiat.

Quecksilberoxyd wurde in Ameisensäure gelöst, aber schon beim gelinden Erwärmen der Lösung zersetzte sich diese in das sehr spärlich lösliche weisse Mercuroformiat, Kohlendioxyd und Ameisensäure, entsprechend folgenden Gleichungen:



Der Niederschlag war grau gefärbt durch die Anwesenheit von metallischem Quecksilber. Die Neigung, sich zu zersetzen, ist bei dem Salze so gross, dass diese Umwandlungen in seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur Platz greifen, und zwar leicht im Lichte, doch auch, allerdings langsamer, selbst im dunkeln. Das Mercurosalz bildet kleine, glänzende Kryställchen, unlöslich in Wasser, und wird bei fortgesetztem Erwärmen vollständig zu metallischem Quecksilber reduziert. Die Formiate von Silber, Wismut

und Zinn wurden nicht dargestellt, da sie für obige Zwecke aus verschiedenen Gründen nicht brauchbar erschienen.

Um die Genauigkeit der mit den bekannten gewichtsanalytischen Methoden erhaltenen Resultate vergleichen zu können mit denjenigen, welche die elektrolytische Bestimmung lieferten, wurde eine Reihe von Versuchen mit den zum besonderen Studium gewählten Metallen ausgeführt. Die benutzte gewichtsanalytische Methode war dieselbe für alle drei Metalle, nämlich die gewöhnliche Bestimmung und Wägung als Oxyd.

#### Kupfer (bestimmt als CuO).

	Kupferformiat Angew. in g	Theorie Cu in g	Cu in gef. CuO	Differenz in % von der Theorie
1.	0.8024	0.2252	0.2261	+ 0.39%
2.	0.7924	0.2226	0.2232	+ 0.27%
3.	0.7063	0.1984	0.1982	— 0.10%
4.	0.7063	0.1984	0.1979	— 0.25%

Dafs die beiden ersten Bestimmungen zu hoch sind, rührt vielleicht von verwittertem Salz her. Alle folgenden Wägungen wurden ausgeführt auf einem bedeckten Uhrglas; die erhaltenen Resultate stimmten dann gut mit der Theorie.

Zu den folgenden elektrolytischen Bestimmungen des Kupfers wurden Lösungen des Kupferformiates von bekanntem Gehalt verwendet.

#### Kupfer (elektrolytisch bestimmt).

	Kupfer in der Lösung	Gef. Kupfer	Freie Ameisensäure	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Differenz in % von der Theorie
1.	0.1434 g	0.1438	12ccm	125	46	+ 0.27
2.	0.1074 g	0.1075	15 "	"	16	+ 0.09
3.	0.0987 g	0.0988	5 "	"	17	+ 0.10
4.	0.0987 g	0.0987	10 "	"	16	+ 0.00
5.	0.1074 g	0.1077	10 "	"	16	+ 0.27
6.	0.1057 g	0.1056	10 "	"	17	— 0.09
7.	0.1057 g	0.1052	15 "	"	17	— 0.47
8.	0.1101 g	0.1104	10 "	"	42	+ 0.27

In diesen Experimenten wurde eine Platinschale als Kathode und die Draht-Spirale als Anode benutzt. Ein Strom von 0.8 bis 1.60 ccm Knallgas in der Minute ging über Nacht durch die Lösungen; die Pole waren um 2.5 cm voneinander entfernt. Vor dem Schliessen des Stromes wurde der Stand der Flüssigkeit in der Schale durch Zufügen von Wasser erhöht und noch eine halbe

und Zinn wurden nicht dargestellt, da sie für obige Zwecke aus verschiedenen Gründen nicht brauchbar erschienen.

Um die Genauigkeit der mit den bekannten gewichtsanalytischen Methoden erhaltenen Resultate vergleichen zu können mit denjenigen, welche die elektrolytische Bestimmung lieferten, wurde eine Reihe von Versuchen mit den zum besonderen Studium gewählten Metallen ausgeführt. Die benutzte gewichtsanalytische Methode war dieselbe für alle drei Metalle, nämlich die gewöhnliche Bestimmung und Wägung als Oxyd.

#### Kupfer (bestimmt als CuO).

	Kupferformiat Angew. in g	Theorie Cu in g	Cu in gef. CuO	Differenz in % von der Theorie
1.	0.8024	0.2252	0.2261	+ 0.39%
2.	0.7924	0.2226	0.2232	+ 0.27%
3.	0.7063	0.1984	0.1982	— 0.10%
4.	0.7063	0.1984	0.1979	— 0.25%

Dafs die beiden ersten Bestimmungen zu hoch sind, rührt vielleicht von verwittertem Salz her. Alle folgenden Wägungen wurden ausgeführt auf einem bedeckten Uhrglas; die erhaltenen Resultate stimmten dann gut mit der Theorie.

Zu den folgenden elektrolytischen Bestimmungen des Kupfers wurden Lösungen des Kupferformiates von bekanntem Gehalt verwendet.

#### Kupfer (elektrolytisch bestimmt).

	Kupfer in der Lösung	Gef. Kupfer	Freie Ameisensäure	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Differenz in % von der Theorie
1.	0.1434 g	0.1438	12ccm	125	46	+ 0.27
2.	0.1074 g	0.1075	15 "	"	16	+ 0.09
3.	0.0987 g	0.0988	5 "	"	17	+ 0.10
4.	0.0987 g	0.0987	10 "	"	16	+ 0.00
5.	0.1074 g	0.1077	10 "	"	16	+ 0.27
6.	0.1057 g	0.1056	10 "	"	17	— 0.09
7.	0.1057 g	0.1052	15 "	"	17	— 0.47
8.	0.1101 g	0.1104	10 "	"	42	+ 0.27

In diesen Experimenten wurde eine Platinschale als Kathode und die Draht-Spirale als Anode benutzt. Ein Strom von 0.8 bis 1.60 ccm Knallgas in der Minute ging über Nacht durch die Lösungen; die Pole waren um 2.5 cm voneinander entfernt. Vor dem Schliessen des Stromes wurde der Stand der Flüssigkeit in der Schale durch Zufügen von Wasser erhöht und noch eine halbe

Stunde der Strom hindurchgeleitet. Es schied sich dabei kein Kupfer mehr an der reinen Oberfläche der Schale ab zum Beweis, daß das Metall vollständig gefällt war. Der Strom wurde hierauf unterbrochen und die Flüssigkeit rasch ausgegossen, die Schale mit heißem Wasser ausgewaschen und schliesslich bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur auf einer warmen Eisenplatte getrocknet. Dann stellte man die Schale bei Seite, bis sie die Temperatur des Zimmers angenommen hatte, und wog sie. Die Flüssigkeiten zeigten kaum nur ganz geringe Spuren einer Reaktion auf Kupfer bei der Prüfung mit Ferrocyankalium. Die Zeit variierte von sechzehn bis sechsundvierzig Stunden, ohne das Resultat einigermaßen zu beeinflussen. Keine wahrnehmbare Oxydation trat während des Trocknens ein, obgleich der Niederschlag etwas dunkel war. Er bildete einen kompakten, festhaftenden Überzug, der sich in Salpetersäure leicht löste.

Eine Vergleichung der erhaltenen Resultate zeigte entschieden, daß nicht allein die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus seiner ameisensauren Lösung ausführbar, sondern auch ebenso genau ist, wie die gewöhnliche gewichtsanalytische Methode.

#### Zink (bestimmt als ZnO).

	Zinkformiat Angew. in g	Theorie Zn in g	Zn in gef. ZnO	Differenz in % von der Theorie
1.	0.5508	0.1875	0.1870	— 0.26
2.	"	"	0.1876	+ 0.05
3.	"	"	0.2869	— 0.31
4.	"	"	0.1872	— 0.16

Bei den vier nach gewöhnlicher gewichtsanalytischer Methode ausgeführten Bestimmungen wurde das Zink schliesslich als Oxyd gewogen und zur Vergleichung dann in Metall übergeführt.

#### Zink (elektrolytisch bestimmt).

	Angew. Zn in g	Gef. Zn	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Knallgas in der Minute	Differenz in % von der Theorie
1.	0.0625	0.0614	keine	100	16	1.8 ccm	—
2.	0.0625	—	10 ccm	"	16	1.8 "	—
3.	0.1250	—	15 "	"	16	2.0 "	—
4.	0.0818	0.0476	5 "	"	17	0.8 "	—
5.	0.0818	0.0816	15 "	"	17	1.7 "	— 0.24
6.	0.0818	0.0819	15 "	"	16	1.7 "	+ 0.12
7.	0.0513	0.0513	25 "	"	16	1.7 "	—
8.	0.1026	0.1021	10 "	"	17	1.7 "	— 0.48
9.	0.1026	0.1023	15 "	"	43	1.8 "	— 0.29
10.	0.1006	0.1007	10 "	"	16	1.7 "	+ 0.09
11.	0.1006	0.1003	10 "	"	16	1.7 "	— 0.29

Stunde der Strom hindurchgeleitet. Es schied sich dabei kein Kupfer mehr an der reinen Oberfläche der Schale ab zum Beweis, daß das Metall vollständig gefällt war. Der Strom wurde hierauf unterbrochen und die Flüssigkeit rasch ausgegossen, die Schale mit heißem Wasser ausgewaschen und schliesslich bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur auf einer warmen Eisenplatte getrocknet. Dann stellte man die Schale bei Seite, bis sie die Temperatur des Zimmers angenommen hatte, und wog sie. Die Flüssigkeiten zeigten kaum nur ganz geringe Spuren einer Reaktion auf Kupfer bei der Prüfung mit Ferrocyankalium. Die Zeit variierte von sechzehn bis sechsundvierzig Stunden, ohne das Resultat einigermaßen zu beeinflussen. Keine wahrnehmbare Oxydation trat während des Trocknens ein, obgleich der Niederschlag etwas dunkel war. Er bildete einen kompakten, festhaftenden Überzug, der sich in Salpetersäure leicht löste.

Eine Vergleichung der erhaltenen Resultate zeigte entschieden, daß nicht allein die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus seiner ameisensauren Lösung ausführbar, sondern auch ebenso genau ist, wie die gewöhnliche gewichtsanalytische Methode.

#### Zink (bestimmt als ZnO).

	Zinkformiat Angew. in g	Theorie Zn in g	Zn in gef. ZnO	Differenz in % von der Theorie
1.	0.5508	0.1875	0.1870	— 0.26
2.	"	"	0.1876	+ 0.05
3.	"	"	0.2869	— 0.31
4.	"	"	0.1872	— 0.16

Bei den vier nach gewöhnlicher gewichtsanalytischer Methode ausgeführten Bestimmungen wurde das Zink schliesslich als Oxyd gewogen und zur Vergleichung dann in Metall übergeführt.

#### Zink (elektrolytisch bestimmt).

	Angew. Zn in g	Gef. Zn	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Knallgas in der Minute	Differenz in % von der Theorie
1.	0.0625	0.0614	keine	100	16	1.8 ccm	—
2.	0.0625	—	10 ccm	"	16	1.8 "	—
3.	0.1250	—	15 "	"	16	2.0 "	—
4.	0.0818	0.0476	5 "	"	17	0.8 "	—
5.	0.0818	0.0816	15 "	"	17	1.7 "	— 0.24
6.	0.0818	0.0819	15 "	"	16	1.7 "	+ 0.12
7.	0.0513	0.0513	25 "	"	16	1.7 "	—
8.	0.1026	0.1021	10 "	"	17	1.7 "	— 0.48
9.	0.1026	0.1023	15 "	"	43	1.8 "	— 0.29
10.	0.1006	0.1007	10 "	"	16	1.7 "	+ 0.09
11.	0.1006	0.1003	10 "	"	16	1.7 "	— 0.29

Obige Versuche mit Zinkformiat wurden unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Bei 1., 2., 3., 4. diente die Schale als Kathode und die Draht-Spirale als Anode; die Resultate waren sowohl mit und ohne freie Säure nicht befriedigend, indem das Metall sehr schwammig und nicht vollständig sich abschied, wie eine Probe mit Ferrocyankalium zeigte. Dann verwendete man die Schale als Anode, und das Zink schlug sich an dem als Kathode benutzten Platintiegel nieder. Der Gehalt an freier Säure variierte von 10 zu 25 ccm. Der Niederschlag war grau und festhaftend an den Seiten und dem Boden, aber etwas schwammig an seiner Oberfläche. Um den Rand des Tiegels zeigte das Metall eine schwarze Farbe. Die schließliche Wägung ist genau, aber erfordert große Sorgfalt, um Verluste durch sich ablösende, lose Metallteilchen zu vermeiden.

Der Niederschlag war nicht regelmässig verteilt; der Boden des Tiegels erschien mehr oder weniger frei von Zink wegen des dort sich ansammelnden Gases. Die Zeit des Elektrolysierens belief sich durchschnittlich auf sechzehn Stunden. Ströme, welche genügten, Kupfer niederzuschlagen, reichten hier nicht aus, selbst wenn die Elektroden in geschlossenen Kontakt gebracht wurden. Um befriedigende Resultate zu erreichen, ist ein Strom von 1.6 bis 1.8 ccm Knallgas in der Minute erforderlich, wobei die Pole sich berühren müssen.

#### Cadmium (bestimmt als CdO).

	Cadmiumformiat angew. in g	Theorie Cd in g	Cd in gef. CdO	Differenz in % von der Theorie
1.	0.4224	0.1988	0.1983	— 0.25
2.	0.4224	0.1988	0.1982	— 0.30

Beide Resultate sind etwas zu niedrig, vielleicht infolge einer Reduktion des Oxydes zu Metall und darauf folgenden Verlust durch Verflüchtigung.

#### Cadmium (elektrolytisch bestimmt).

	Angew. Cd in g	Gef. Cd. in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Differenz in % von der Theorie
1.	0.0497	0.0498	15 ccm	100	16	+ 0.20
2.	0.0994	0.0996	10 „	„	18	+ 0.20
3.	0.0994	0.0991	10 „	„	16	— 0.30
4.	0.1231	0.1228	10 „	„	44	— 0.40
5.	0.1231	0.1229	10 „	„	17	— 0.16
6.	0.0984	0.0984	10 „	„	16	—
7.	0.0984	0.0985	10 „	„	16	+ 0.10
8.	0.1004	0.1005	10 „	„	16	+ 0.09
9.	0.1004	0.1002	10 „	„	17	— 0.19

Obige Versuche mit Zinkformiat wurden unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Bei 1., 2., 3., 4. diente die Schale als Kathode und die Draht-Spirale als Anode; die Resultate waren sowohl mit und ohne freie Säure nicht befriedigend, indem das Metall sehr schwammig und nicht vollständig sich abschied, wie eine Probe mit Ferrocyankalium zeigte. Dann verwendete man die Schale als Anode, und das Zink schlug sich an dem als Kathode benutzten Platintiegel nieder. Der Gehalt an freier Säure variierte von 10 zu 25 ccm. Der Niederschlag war grau und festhaftend an den Seiten und dem Boden, aber etwas schwammig an seiner Oberfläche. Um den Rand des Tiegels zeigte das Metall eine schwarze Farbe. Die schließliche Wägung ist genau, aber erfordert große Sorgfalt, um Verluste durch sich ablösende, lose Metallteilchen zu vermeiden.

Der Niederschlag war nicht regelmässig verteilt; der Boden des Tiegels erschien mehr oder weniger frei von Zink wegen des dort sich ansammelnden Gases. Die Zeit des Elektrolysierens belief sich durchschnittlich auf sechzehn Stunden. Ströme, welche genügten, Kupfer niederzuschlagen, reichten hier nicht aus, selbst wenn die Elektroden in geschlossenen Kontakt gebracht wurden. Um befriedigende Resultate zu erreichen, ist ein Strom von 1.6 bis 1.8 ccm Knallgas in der Minute erforderlich, wobei die Pole sich berühren müssen.

Cadmium (bestimmt als CdO).

	Cadmiumformiat angew. in g	Theorie Cd in g	Cd in gef. CdO	Differenz in % von der Theorie
1.	0.4224	0.1988	0.1983	— 0.25
2.	0.4224	0.1988	0.1982	— 0.30

Beide Resultate sind etwas zu niedrig, vielleicht infolge einer Reduktion des Oxydes zu Metall und darauf folgenden Verlust durch Verflüchtigung.

Cadmium (elektrolytisch bestimmt).

	Angew. Cd in g	Gef. Cd. in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Differenz in % von der Theorie
1.	0.0497	0.0498	15 ccm	100	16	+ 0.20
2.	0.0994	0.0996	10 „	„	18	+ 0.20
3.	0.0994	0.0991	10 „	„	16	— 0.30
4.	0.1231	0.1228	10 „	„	44	— 0.40
5.	0.1231	0.1229	10 „	„	17	— 0.16
6.	0.0984	0.0984	10 „	„	16	—
7.	0.0984	0.0985	10 „	„	16	+ 0.10
8.	0.1004	0.1005	10 „	„	16	+ 0.09
9.	0.1004	0.1002	10 „	„	17	— 0.19

Die Schale war Kathode, die Spirale Anode, ausgenommen in 1., in welchem Fall das Cadmium auf dem Tiegel niedergeschlagen wurde und die Schale als Anode diente. Die Entfernung der beiden Pole betrug 2.5 cm. Die oben erwähnten Variationen der Versuchsbedingungen verursachten keine bemerkenswerte Differenz der Resultate. Der Niederschlag wurde augenscheinlich bei mäßigem Erwärmen nicht oxydiert. Der Strom lieferte 1.25 bis 1.5 ccm Knallgas in der Minute. Die Flüssigkeiten prüfte man bei Beendigung eines jeden Versuches auf Cadmium; aber es konnte dasselbe nicht nachgewiesen werden, ein Beweis, daß das Metall vollständig als solches abgeschieden wurde. Es bildete einen festen und anhaftenden Überzug von weißer Farbe mit hellem Metallglanz.

### I. Einfluß der Verdünnung auf die Abscheidung von Kupfer.

	Angew. Kupfer in g	Gef. Cu	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	ccm Knallgas in der Min.	Zeit in Stunden
1.	0.0717	0.0199	3 Tropfen	100	1.75	1
2.	0.0358	0.0111	$\frac{3}{2}$ "	"	"	"
3.	0.0179	0.0057	$\frac{3}{4}$ "	"	"	"
4.	0.0089	0.0028	$\frac{3}{8}$ "	"	"	"
5.	0.0044	0.0014	$\frac{3}{16}$ "	"	"	"
6.	0.0022	0.0006	$\frac{3}{32}$ "	"	"	"
7.	0.0011	0.0002	$\frac{3}{64}$ "	"	"	"

Die Entfernung der Pole war 2.5 cm. Die Fläche der Elektroden betrug (3.8 cm × 3.17 cm) × 2. Die Fällung wurde ausgeführt in Gefäßen von 400 ccm Inhalt, 10 ccm Höhe, 7.6 cm Durchmesser. Der Niederschlag erschien glänzend und festhaftend, das Metall ist nicht schwammig, obgleich die Menge der vorhandenen freien Säure sehr gering war. Die erhaltenen Resultate stehen in vollem Einklang mit der Theorie, entsprechend dem Gesetz, daß die Menge eines in gegebener Zeit abgeschiedenen Metalles proportional ist der Stärke der Lösung.

### II. Einfluß der Temperatur auf die Fällung von Kupfer.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Temperatur in Centigr.
1.	0.0211	0.0019	keine	150	1	20°
2.	"	0.0046	"	"	"	40°
3.	"	0.0080	"	"	"	60°
4.	"	0.0119	"	"	"	80°

Die Schale war Kathode, die Spirale Anode, ausgenommen in 1., in welchem Fall das Cadmium auf dem Tiegel niedergeschlagen wurde und die Schale als Anode diente. Die Entfernung der beiden Pole betrug 2.5 cm. Die oben erwähnten Variationen der Versuchsbedingungen verursachten keine bemerkenswerte Differenz der Resultate. Der Niederschlag wurde augenscheinlich bei mäßigem Erwärmen nicht oxydiert. Der Strom lieferte 1.25 bis 1.5 ccm Knallgas in der Minute. Die Flüssigkeiten prüfte man bei Beendigung eines jeden Versuches auf Cadmium; aber es konnte dasselbe nicht nachgewiesen werden, ein Beweis, daß das Metall vollständig als solches abgeschieden wurde. Es bildete einen festen und anhaftenden Überzug von weißer Farbe mit hellem Metallglanz.

### I. Einfluß der Verdünnung auf die Abscheidung von Kupfer.

	Angew. Kupfer in g	Gef. Cu	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	ccm Knallgas in der Min.	Zeit in Stunden
1.	0.0717	0.0199	3 Tropfen	100	1.75	1
2.	0.0358	0.0111	$\frac{3}{2}$ "	"	"	"
3.	0.0179	0.0057	$\frac{3}{4}$ "	"	"	"
4.	0.0089	0.0028	$\frac{3}{8}$ "	"	"	"
5.	0.0044	0.0014	$\frac{3}{16}$ "	"	"	"
6.	0.0022	0.0006	$\frac{3}{32}$ "	"	"	"
7.	0.0011	0.0002	$\frac{3}{64}$ "	"	"	"

Die Entfernung der Pole war 2.5 cm. Die Fläche der Elektroden betrug (3.8 cm × 3.17 cm) × 2. Die Fällung wurde ausgeführt in Gefäßen von 400 ccm Inhalt, 10 ccm Höhe, 7.6 cm Durchmesser. Der Niederschlag erschien glänzend und festhaftend, das Metall ist nicht schwammig, obgleich die Menge der vorhandenen freien Säure sehr gering war. Die erhaltenen Resultate stehen in vollem Einklang mit der Theorie, entsprechend dem Gesetz, daß die Menge eines in gegebener Zeit abgeschiedenen Metalles proportional ist der Stärke der Lösung.

### II. Einfluß der Temperatur auf die Fällung von Kupfer.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Temperatur in Centigr.
1.	0.0211	0.0019	keine	150	1	20°
2.	"	0.0046	"	"	"	40°
3.	"	0.0080	"	"	"	60°
4.	"	0.0119	"	"	"	80°

Die Fläche der Elektroden war  $(3.5 \text{ cm} \times 3.8 \text{ cm}) \times 2$ , der Abstand zwischen den Polen 2.8 cm. Der Strom gab 1.25 ccm Knallgas die Minute. 1. war in geringem Maße schwammig und hatte an seiner Oberfläche einen geringen Anflug von grünem basischen Salz. 3. war etwas dunkel, kaum schwammig an der Oberfläche, aber festhaftend. Die Menge niedergeschlagenen Metalls wuchs mit der Temperatur, wie folgt: 0.0027 g (20 bis 40°), 0.0034 g (40 bis 60°), 0.0039 g (60 bis 80°).

Das Verhältnis der Zunahme stieg also mit der Temperatur und war am größten zwischen 60 bis 80°. Bei diesen Versuchen wurden die Bestimmungen in neutraler Lösung ausgeführt, bei den folgenden jedoch setzte man 15 ccm Ameisensäure zu.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Temperatur in Centigr.
1.	0.1057	0.0104	15 ccm	150	1/2	20°
2.	"	0.0164	"	"	"	40°
3.	"	0.0237	"	"	"	60°
4.	"	0.0319	"	"	"	80°

Die Entfernung der beiden Pole betrug 2.9 cm, die Fläche der Elektroden  $(3.5 \text{ cm} \times 3.8 \text{ cm}) \times 2$ , die Stromstärke 7.5 ccm Knallgas in der Minute. Das Verhältnis der Zunahme war: (20 bis 40°) 0.0060 g, (40 bis 60°) 0.0073 g, (60 bis 80°) 0.0082 g

Der Vergleich beider Versuchsreihen beweist, daß die Anwesenheit von verdünnter freier Säure in kleiner Menge kaum einen Einfluss auf die Quantität des gefällten Metalls, selbst bei erhöhter Temperatur, ausübt.

### III. Einfluss des Pol-Abstandes auf die Fällung von Kupfer.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer in g	ccmH <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Abstand der Elektroden
1.	0.1974	0.0133	700	1	1.58 cm
2.	"	0.0106	"	"	3.16 "
3.	"	0.0093	"	"	4.75 "
4.	"	0.0084	"	"	6.33 "
5.	"	0.0078	"	"	7.91 "
6.	"	0.0073	"	"	9.50 "
7.	"	0.0064	"	"	12.66 "

Die Elektrodenfläche war  $(3.8 \text{ cm} \times 3.48 \text{ cm}) \times 2$ , an freier Säure wurden 10 ccm zugesetzt. 1. war ganz wenig schwammig, 7. saß sehr fest in den Ecken der Schale. Die Verminderung betrug von

Die Fläche der Elektroden war  $(3.5 \text{ cm} \times 3.8 \text{ cm}) \times 2$ , der Abstand zwischen den Polen 2.8 cm. Der Strom gab 1.25 ccm Knallgas die Minute. 1. war in geringem Maße schwammig und hatte an seiner Oberfläche einen geringen Anflug von grünem basischen Salz. 3. war etwas dunkel, kaum schwammig an der Oberfläche, aber festhaftend. Die Menge niedergeschlagenen Metalls wuchs mit der Temperatur, wie folgt: 0.0027 g (20 bis 40°), 0.0034 g (40 bis 60°), 0.0039 g (60 bis 80°).

Das Verhältnis der Zunahme stieg also mit der Temperatur und war am größten zwischen 60 bis 80°. Bei diesen Versuchen wurden die Bestimmungen in neutraler Lösung ausgeführt, bei den folgenden jedoch setzte man 15 ccm Ameisensäure zu.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Temperatur in Centigr.
1.	0.1057	0.0104	15 ccm	150	1/2	20°
2.	"	0.0164	"	"	"	40°
3.	"	0.0237	"	"	"	60°
4.	"	0.0319	"	"	"	80°

Die Entfernung der beiden Pole betrug 2.9 cm, die Fläche der Elektroden  $(3.5 \text{ cm} \times 3.8 \text{ cm}) \times 2$ , die Stromstärke 7.5 ccm Knallgas in der Minute. Das Verhältnis der Zunahme war: (20 bis 40°) 0.0060 g, (40 bis 60°) 0.0073 g, (60 bis 80°) 0.0082 g

Der Vergleich beider Versuchsreihen beweist, daß die Anwesenheit von verdünnter freier Säure in kleiner Menge kaum einen Einfluß auf die Quantität des gefällten Metalls, selbst bei erhöhter Temperatur, ausübt.

### III. Einfluß des Pol-Abstandes auf die Fällung von Kupfer.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer in g	ccmH <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Abstand der Elektroden
1.	0.1974	0.0133	700	1	1.58 cm
2.	"	0.0106	"	"	3.16 "
3.	"	0.0093	"	"	4.75 "
4.	"	0.0084	"	"	6.33 "
5.	"	0.0078	"	"	7.91 "
6.	"	0.0073	"	"	9.50 "
7.	"	0.0064	"	"	12.66 "

Die Elektrodenfläche war  $(3.8 \text{ cm} \times 3.48 \text{ cm}) \times 2$ , an freier Säure wurden 10 ccm zugesetzt. 1. war ganz wenig schwammig, 7. saß sehr fest in den Ecken der Schale. Die Verminderung betrug von

1. zu 2. 0.0027 g, von 2. zu 3. 0.0013 g, von 3. zu 4. 0.0009 g, von 4. zu 5. 0.0006 g, von 5. zu 6. 0.0005 g. Der Strom lieferte 1.75 ccm Knallgas die Minute.

Die oben beschriebenen Versuche wurden in einer Krystallisierschale (15.2 cm zu 7.6 cm; Inhalt 900 ccm) ausgeführt. Zu der folgenden Reihe benutzte man ein Gefäß von 10 cm Höhe und 7.6 cm Durchmesser.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer in g	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Abstand der Elektroden
1.	0.1434	0.0302	200	1	1.58 cm
2.	"	0.0248	"	"	3.16 "
3.	"	0.0208	"	"	4.75 "
4.	"	0.0172	"	"	6.33 "

Der Strom gab 1.75 ccm Knallgas die Minute; die Elektrodenfläche war (3.8 cm × 3.16 cm) × 2, die Menge vorhandener freier Säure 5 ccm. Die Verminderung betrug von 1. zu 2. 0.0054 g, von 2. zu 3. 0.0040 g, von 3. zu 4. 0.0036 g. In beiden Reihen wurde das Verhältnis der Verminderung rasch kleiner, wie der Abstand zwischen den Elektroden wuchs.

Experimente, welche unter ähnlichen Bedingungen wie die obigen angestellt wurden, nur dafs die freie Säure fehlte, schlugen fehl, da das abgeschiedene Metall außerordentlich schwammig war.

#### I. Einfluß der Verdünnung auf die Fällung von Cadmium.

	Angew. Cadmium in g	Gefälltes Cadmium	ccm H <sub>2</sub> O	freie Säure	Zeit in Stunden	Knallgas in der Minute
1.	0.0994	—	100	—	1/4	1.75 ccm
2.	0.0497	—	"	—	1/2	"
3.	0.0994	—	"	0.5 ccm	1/2	"
4.	0.0994	0.0218	"	5 "	1	"
5.	0.0497	0.0109	"	5/2 "	"	"
6.	0.0248	0.0053	"	5/4 "	"	"
7.	0.0124	0.0026	"	5/8 "	"	"
8.	0.0062	0.0011	"	5/16 "	"	"

Bei 1. und 2. wurde keine freie Säure zugegeben, bei 3 nur 0.5 ccm; alle drei Versuche ergaben kein Resultat. Die Säuremenge wurde dann auf 5 ccm erhöht und das Experiment unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Die Fällung war festhaftend und kompakt. Der Pol-Abstand betrug 3.16 cm, die Pol-Fläche (2.85 cm × 3.8 cm) × 2.

1. zu 2. 0.0027 g, von 2. zu 3. 0.0013 g, von 3. zu 4. 0.0009 g, von 4. zu 5. 0.0006 g, von 5. zu 6. 0.0005 g. Der Strom lieferte 1.75 ccm Knallgas die Minute.

Die oben beschriebenen Versuche wurden in einer Krystallisierschale (15.2 cm zu 7.6 cm; Inhalt 900 ccm) ausgeführt. Zu der folgenden Reihe benutzte man ein Gefäß von 10 cm Höhe und 7.6 cm Durchmesser.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer in g	ccm H <sub>2</sub> O	Zeit in Stunden	Abstand der Elektroden
1.	0.1434	0.0302	200	1	1.58 cm
2.	"	0.0248	"	"	3.16 "
3.	"	0.0208	"	"	4.75 "
4.	"	0.0172	"	"	6.33 "

Der Strom gab 1.75 ccm Knallgas die Minute; die Elektrodenfläche war (3.8 cm × 3.16 cm) × 2, die Menge vorhandener freier Säure 5 ccm. Die Verminderung betrug von 1. zu 2. 0.0054 g, von 2. zu 3. 0.0040 g, von 3. zu 4. 0.0036 g. In beiden Reihen wurde das Verhältnis der Verminderung rasch kleiner, wie der Abstand zwischen den Elektroden wuchs.

Experimente, welche unter ähnlichen Bedingungen wie die obigen angestellt wurden, nur dafs die freie Säure fehlte, schlugen fehl, da das abgeschiedene Metall außerordentlich schwammig war.

#### I. Einfluß der Verdünnung auf die Fällung von Cadmium.

	Angew. Cadmium in g	Gefälltes Cadmium	ccm H <sub>2</sub> O	freie Säure	Zeit in Stunden	Knallgas in der Minute
1.	0.0994	—	100	—	1/4	1.75 ccm
2.	0.0497	—	"	—	1/2	"
3.	0.0994	—	"	0.5 ccm	1/2	"
4.	0.0994	0.0218	"	5 "	1	"
5.	0.0497	0.0109	"	5/2 "	"	"
6.	0.0248	0.0053	"	5/4 "	"	"
7.	0.0124	0.0026	"	5/8 "	"	"
8.	0.0062	0.0011	"	5/16 "	"	"

Bei 1. und 2. wurde keine freie Säure zugegeben, bei 3 nur 0.5 ccm; alle drei Versuche ergaben kein Resultat. Die Säuremenge wurde dann auf 5 ccm erhöht und das Experiment unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Die Fällung war festhaftend und kompakt. Der Pol-Abstand betrug 3.16 cm, die Pol-Fläche (2.85 cm × 3.8 cm) × 2.

## II. Einfluss der Temperatur auf die Fällung von Cadmium.

	Angew. Cadmium in g	Gef. Cadmium in g	ccm H <sub>2</sub> O	Freie Säure	Knallgas in der Min.	Temperatur in Centigr.
1.	0.1231	0.0240	150	10 ccm	1.75 ccm	20°
2.	0.1231	—	"	"	"	40°
3.	0.0497	0.0088	145	25 ccm	"	20°
4.	0.0497	0.0110	"	"	"	40°
5.	0.0497	0.0210	"	"	"	60°
6.	0.0497	0.0257	"	"	"	80°

2. war sehr schwammig und bedeckt von einem weissen, gelatinösen Überzug, der Cadmiumhydroxyd glich. Die Cadmium-Menge wurde dann um mehr als die Hälfte verringert, während die Quantität der vorhandenen freien Ameisensäure auf 25 ccm erhöht wurde. 5. und 6. waren etwas schwammig, aber festhaftend. Die Zunahme betrug von 20 zu 40° 0.0022 g, von 40 zu 60° 0.0100 g, von 60 zu 80° 0.0047 g. Die Menge des niedergeschlagenen Metalls stieg mit der Temperatur, indem sie bei 80° am grössten war; aber das Verhältnis raschster Zunahme lag bei 60°, wo es fast fünfmal grösser war, als bei 40°, und mehr als zweimal grösser, wie bei 80°. Diese Resultate sind so verschieden von den mit Kupfer erhaltenen, dass eine zweite Versuchsreihe ausgeführt wurde, bei welcher die Menge vorhandenen Cadmiums noch mehr verkleinert wurde, um eine festhaftende Fällung des Metalls bei höheren Temperaturen sicher zu stellen. Die erzielten Resultate sind jedoch in voller Übereinstimmung mit den soeben beschriebenen, und zwar folgende:

	Angew. Cadmium in g	Gef. Cadmium in g	ccm H <sub>2</sub> O	Freie Säure	Knallgas in der Min.	Temperatur in Centigr.
1.	0.0198	0.0022	135	15 ccm	1.25 ccm	20°
2.	0.0098	0.0031	"	"	"	40°
3.	0.0198	0.0078	"	"	"	60°
4.	0.0198	0.0102	"	"	"	80°

## III. Einfluss des Pol-Abstandes auf die Fällung von Cadmium.

	Angew. Cadmium in g	Gef. Cadmium in g	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Abstand der Elektroden
1.	0.0994	—	700	2.2 ccm	1.58 cm
2.	0.0994	0.0059	"	1.25 "	"
3.	0.0994	0.0023	"	0.8 "	"
4.	0.0994	0.0009	"	"	3.16 cm
5.	0.0994	0.0002	"	"	6.33 "
6.	0.0994	—	"	"	12.66 "

## II. Einfluss der Temperatur auf die Fällung von Cadmium.

	Angew. Cadmium in g	Gef. Cadmium in g	ccm H <sub>2</sub> O	Freie Säure	Knallgas in der Min.	Temperatur in Centigr.
1.	0.1231	0.0240	150	10 ccm	1.75 ccm	20°
2.	0.1231	—	"	"	"	40°
3.	0.0497	0.0088	145	25 ccm	"	20°
4.	0.0497	0.0110	"	"	"	40°
5.	0.0497	0.0210	"	"	"	60°
6.	0.0497	0.0257	"	"	"	80°

2. war sehr schwammig und bedeckt von einem weissen, gelatinösen Überzug, der Cadmiumhydroxyd glich. Die Cadmium-Menge wurde dann um mehr als die Hälfte verringert, während die Quantität der vorhandenen freien Ameisensäure auf 25 ccm erhöht wurde. 5. und 6. waren etwas schwammig, aber festhaftend. Die Zunahme betrug von 20 zu 40° 0.0022 g, von 40 zu 60° 0.0100 g, von 60 zu 80° 0.0047 g. Die Menge des niedergeschlagenen Metalls stieg mit der Temperatur, indem sie bei 80° am grössten war; aber das Verhältnis raschster Zunahme lag bei 60°, wo es fast fünfmal grösser war, als bei 40°, und mehr als zweimal grösser, wie bei 80°. Diese Resultate sind so verschieden von den mit Kupfer erhaltenen, dass eine zweite Versuchsreihe ausgeführt wurde, bei welcher die Menge vorhandenen Cadmiums noch mehr verkleinert wurde, um eine festhaftende Fällung des Metalls bei höheren Temperaturen sicher zu stellen. Die erzielten Resultate sind jedoch in voller Übereinstimmung mit den soeben beschriebenen, und zwar folgende:

	Angew. Cadmium in g	Gef. Cadmium in g	ccm H <sub>2</sub> O	Freie Säure	Knallgas in der Min.	Temperatur in Centigr.
1.	0.0198	0.0022	135	15 ccm	1.25 ccm	20°
2.	0.0098	0.0031	"	"	"	40°
3.	0.0198	0.0078	"	"	"	60°
4.	0.0198	0.0102	"	"	"	80°

## III. Einfluss des Pol-Abstandes auf die Fällung von Cadmium.

	Angew. Cadmium in g	Gef. Cadmium in g	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Abstand der Elektroden
1.	0.0994	—	700	2.2 ccm	1.58 cm
2.	0.0994	0.0059	"	1.25 "	"
3.	0.0994	0.0023	"	0.8 "	"
4.	0.0994	0.0009	"	"	3.16 cm
5.	0.0994	0.0002	"	"	6.33 "
6.	0.0994	—	"	"	12.66 "

Obgleich bei 1. und 2. 20 ccm freie Ameisensäure vorhanden war, schlugen beide Versuche fehl, denn letzterer ist nur approximativ, indem man das Metall wog, trotzdem beim Abwaschen einige Teilchen weggeschwemmt wurden. Die Stromstärke wurde alsdann auf 0.8 ccm Knallgas die Minute reduziert. Festhaftende Fällungen wurden nun erhalten, aber in so kleinen Quantitäten, daß 5. nur noch eine Spur Metall lieferte. Das Verhältnis der Verminderung war von 3. zu 4. 0.0014 g, von 4. zu 5. 0.0007 g, die Elektrodenfläche  $(3.8 \text{ cm} \times 3.48 \text{ cm}) \times 2$ , die Zeit eine Stunde, vorhandene freie Säure gleich 10 ccm.

### I. Einfluß der Verdünnung auf die Fällung von Zink.

	Angew. Zink in g	Gefälltes Zink	ccm H <sub>2</sub> O	Freie Säure	Knallgas in der Min.
1.	0.1250	0.0300	100	0.5 ccm	1.75 ccm
2.	0.0625	0.0155	"	0.25 "	"
3.	0.1250	0.0173	"	5 "	"
4.	0.0625	0.0083	"	$\frac{5}{2}$ "	"
5.	0.0313	0.0043	"	$\frac{5}{4}$ "	"
6.	0.0156	0.0028	"	$\frac{5}{8}$ "	"

1., 2., 5. und 6. waren schwammig, besonders das letztere. Die Entfernung der Pole betrug 3.16 cm, die Pol-Fläche  $(2.85 \text{ cm} \times 3.8 \text{ cm}) \times 2$ , die Zeit eine Stunde.

### II. Einfluß der Temperatur auf die Fällung von Zink.

	Angew. Zink in g	Gef. Zink in g	ccm H <sub>2</sub> O	Freie Säure	Knallgas in der Min.	Temperatur in Centigr.
1.	0.1539	—	150	10 ccm	0.3 ccm	20°
2.	0.1026	0.0145	"	"	1.8 "	20°
3.	0.1026	—	"	"	1.8 "	40°
4.	0.0205	—	"	—	0.3 "	20°
5.	0.0205	—	"	—	0.8 "	20°
6.	0.0205	—	"	—	1.3 "	20°
7.	0.0513	0.0029	145	5 ccm	0.9 "	20°
8.	0.0513	0.0019	"	"	"	40°
9.	0.0513	0.0010	"	"	"	60°
10.	0.0513	—	"	"	"	80°
11.	0.0513	—	"	"	"	80°
12.	0.0513	—	"	—	"	80°

1., 3., 5. und 6. waren sehr schwammig. Bei 4. und 11. trat keine Fällung von Metall ein; 12. war schwammig und bedeckt mit einem weissen Überzug von Zinkhydroxyd. Bei 80° wurde in Gegenwart von freier Säure kein Metall niedergeschlagen, wenn der

Obgleich bei 1. und 2. 20 ccm freie Ameisensäure vorhanden war, schlugen beide Versuche fehl, denn letzterer ist nur approximativ, indem man das Metall wog, trotzdem beim Abwaschen einige Teilchen weggeschwemmt wurden. Die Stromstärke wurde alsdann auf 0.8 ccm Knallgas die Minute reduziert. Festhaftende Fällungen wurden nun erhalten, aber in so kleinen Quantitäten, daß 5. nur noch eine Spur Metall lieferte. Das Verhältnis der Verminderung war von 3. zu 4. 0.0014 g, von 4. zu 5. 0.0007 g, die Elektrodenfläche  $(3.8 \text{ cm} \times 3.48 \text{ cm}) \times 2$ , die Zeit eine Stunde, vorhandene freie Säure gleich 10 ccm.

### I. Einfluß der Verdünnung auf die Fällung von Zink.

	Angew. Zink in g	Gefälltes Zink	ccm H <sub>2</sub> O	Freie Säure	Knallgas in der Min.
1.	0.1250	0.0300	100	0.5 ccm	1.75 ccm
2.	0.0625	0.0155	"	0.25 "	"
3.	0.1250	0.0173	"	5 "	"
4.	0.0625	0.0083	"	$\frac{5}{2}$ "	"
5.	0.0313	0.0043	"	$\frac{5}{4}$ "	"
6.	0.0156	0.0028	"	$\frac{5}{8}$ "	"

1., 2., 5. und 6. waren schwammig, besonders das letztere. Die Entfernung der Pole betrug 3.16 cm, die Pol-Fläche  $(2.85 \text{ cm} \times 3.8 \text{ cm}) \times 2$ , die Zeit eine Stunde.

### II. Einfluß der Temperatur auf die Fällung von Zink.

	Angew. Zink in g	Gef. Zink in g	ccm H <sub>2</sub> O	Freie Säure	Knallgas in der Min.	Temperatur in Centigr.
1.	0.1539	—	150	10 ccm	0.3 ccm	20°
2.	0.1026	0.0145	"	"	1.8 "	20°
3.	0.1026	—	"	"	1.8 "	40°
4.	0.0205	—	"	—	0.3 "	20°
5.	0.0205	—	"	—	0.8 "	20°
6.	0.0205	—	"	—	1.3 "	20°
7.	0.0513	0.0029	145	5 ccm	0.9 "	20°
8.	0.0513	0.0019	"	"	"	40°
9.	0.0513	0.0010	"	"	"	60°
10.	0.0513	—	"	"	"	80°
11.	0.0513	—	"	"	"	80°
12.	0.0513	—	"	—	"	80°

1., 3., 5. und 6. waren sehr schwammig. Bei 4. und 11. trat keine Fällung von Metall ein; 12. war schwammig und bedeckt mit einem weissen Überzug von Zinkhydroxyd. Bei 80° wurde in Gegenwart von freier Säure kein Metall niedergeschlagen, wenn der

Strom nicht zu stark war. Das Verhältniß der Abnahme mit der Zunahme der Temperatur betrug zwischen 20 und 40° 10 mg, zwischen 40 bis 60° 9 mg; zwischen 60 und 80° entstand kein Niederschlag. Der Pol-Abstand war 2.85 cm, die Pol-Fläche (3.8 cm  $\times$  3.16 cm)  $\times$  2, die Dauer des Experimentes eine Stunde.

### III. Einfluß des Pol-Abstandes auf die Fällung von Zink.

	Angew. Zink in g	Gef. Zink in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Min.	Zeit in Std.	Pol- Abstand
1.	0.0102	0.0046	10 ccm	700	1.9 ccm	3	1.58 cm
2.	0.0102	0.0023	"	"	"	"	3.16 "
3.	0.0102	0.0015	"	"	"	"	6.33 "
4.	0.0102	0.0003	"	"	"	"	12.66 "

Die Pol-Fläche war (3.8 cm  $\times$  3.48 cm)  $\times$  2, der Niederschlag fest und zusammenhängend. Verglichen mit den Versuchen an Kupfer und Cadmium, ist das Resultat von 4. zu niedrig.

### Blei (elektrolytisch bestimmt).

Wegen der Neigung von Blei und Mangan, am positiven Pol sich in Form von Peroxyd abzuscheiden, erschien es rätlich, eine Reihe von Experimenten über die Metalle selbst auszuführen, bevor man deren Trennung versuchte. Die Resultate waren folgende:

	Angew. Blei in g	Gef. Blei in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Min.	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie
1.	0.1153	—	5 ccm	100	1 ccm	16	—
2.	0.1153	—	20 "	"	1.2 "	48	—
3.	0.1153	—	5 "	"	2.8 "	3	—
4.	0.1153	—	20 "	"	2.8 "	16	—

50 ccm einer Bleilösung wurden zu jedem der obigen Experimente benutzt. Bei allen schlug sich das Blei in schwammigem Zustande auf der Kathode nieder und mehr oder weniger Peroxyd an der Anode.

Da das feuchte auf der Kathode niedergeschlagene Metall rasch sich oxydiert, selbst wenn es festhaftet und zusammenhängend ist, so sind die erhaltenen Resultate stets zu hoch, und hat man sich in der Praxis daran gewöhnt, das Blei als Peroxyd an der Kathode zu bestimmen, indem man für dessen Abscheidung in dieser Form sorgt durch den Zusatz von Salpetersäure zur Flüssigkeit. Die oben gegebenen, mit freier Ameisensäure erhaltenen Resultate sind nicht derart, daß sie einen Versuch, die Trennung des Bleis vom

Strom nicht zu stark war. Das Verhältniß der Abnahme mit der Zunahme der Temperatur betrug zwischen 20 und 40° 10 mg, zwischen 40 bis 60° 9 mg; zwischen 60 und 80° entstand kein Niederschlag. Der Pol-Abstand war 2.85 cm, die Pol-Fläche (3.8 cm  $\times$  3.16 cm)  $\times$  2, die Dauer des Experimentes eine Stunde.

### III. Einfluß des Pol-Abstandes auf die Fällung von Zink.

	Angew. Zink in g	Gef. Zink in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Min.	Zeit in Std.	Pol- Abstand
1.	0.0102	0.0046	10 ccm	700	1.9 ccm	3	1.58 cm
2.	0.0102	0.0023	"	"	"	"	3.16 "
3.	0.0102	0.0015	"	"	"	"	6.33 "
4.	0.0102	0.0003	"	"	"	"	12.66 "

Die Pol-Fläche war (3.8 cm  $\times$  3.48 cm)  $\times$  2, der Niederschlag fest und zusammenhängend. Verglichen mit den Versuchen an Kupfer und Cadmium, ist das Resultat von 4. zu niedrig.

### Blei (elektrolytisch bestimmt).

Wegen der Neigung von Blei und Mangan, am positiven Pol sich in Form von Peroxyd abzuscheiden, erschien es rätlich, eine Reihe von Experimenten über die Metalle selbst auszuführen, bevor man deren Trennung versuchte. Die Resultate waren folgende:

	Angew. Blei in g	Gef. Blei in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Min.	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie
1.	0.1153	—	5 ccm	100	1 ccm	16	—
2.	0.1153	—	20 "	"	1.2 "	48	—
3.	0.1153	—	5 "	"	2.8 "	3	—
4.	0.1153	—	20 "	"	2.8 "	16	—

50 ccm einer Bleilösung wurden zu jedem der obigen Experimente benutzt. Bei allen schlug sich das Blei in schwammigem Zustande auf der Kathode nieder und mehr oder weniger Peroxyd an der Anode.

Da das feuchte auf der Kathode niedergeschlagene Metall rasch sich oxydiert, selbst wenn es festhaftet und zusammenhängend ist, so sind die erhaltenen Resultate stets zu hoch, und hat man sich in der Praxis daran gewöhnt, das Blei als Peroxyd an der Kathode zu bestimmen, indem man für dessen Abscheidung in dieser Form sorgt durch den Zusatz von Salpetersäure zur Flüssigkeit. Die oben gegebenen, mit freier Ameisensäure erhaltenen Resultate sind nicht derart, daß sie einen Versuch, die Trennung des Bleis vom

Kupfer, noch vom Cadmium oder Zink analog auszuführen, gerechtfertigt erscheinen lassen.

### Mangan (elektrolytisch bestimmt).

	Angew. Mangan in g	Gef. Mangan in g	Freie Säure	ccm $H_2O$	Knallgas in der Min.	Zeit in Stdn.	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0554	0.0552	5 ccm	100	2.2 ccm	17	-0.36
2.	0.0554	0.0556	5 "	"	2.7 "	18	+0.36
3.	0.1108	0.1101	20 "	"	2.8 "	24	-0.63
4.	0.0554	—	30 "	"	1.6 "	16	—

Die Platinschale war Anode, die Draht-Spirale diente als Kathode. Bei kleinen Quantitäten freier Säure (1. und 2.) schieden sich beträchtliche Mengen von Manganperoxyd an beiden Polen ab, bei größeren Quantitäten (3. und 4.) dagegen wurden nur sehr geringe Spuren davon auf der Kathode gefunden. Die Abscheidung war bei 4. nicht vollständig. Das Peroxyd bildete in der Schale einen schwarzen, glänzenden Überzug, der auch in feuchtem Zustande festhaftete, aber beim Erhitzen abblätterte.

Das an der Kathode abgeschiedene Mangan wurde mittelst eines kleinen Stückchens Filtrierpapier weggewischt, das Papier dann verascht und die Asche dem Inhalt der Schale zugefügt, welcher hierauf sehr stark geglüht wurde, um das Manganperoxyd in  $Mn_2O_3$  überzuführen, in welcher Form man es schliesslich zur Wägung brachte. In der Flüssigkeit von 3. fanden sich noch Spuren Mangan.

### Elektrolytische Trennungen.

#### Cadmium von Mangan.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Mangan in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm $H_2O$	Knallgas in der Minute	Zeit in Stund.	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0497	0.0554	0.0425	35 ccm	75	0.8 ccm	16	—
2.	0.0497	0.0554	0.0440	35 "	"	1.0 "	"	—
3.	0.0497	0.0554	0.0498	25 "	"	2.7 "	17	+0.20
4.	0.0511	0.0554	0.0509	20 "	"	2.4 "	19	-0.39
5.	0.0511	0.0554	0.0697	5 "	150	2.7 "	18	—
6.	0.1022	0.1108	0.1098	20 "	75	2.5 "	17	—
7.	0.1022	0.1108	—	40 "	150	2.8 "	45	—
8.	0.0511	0.0554	0.0514	30 "	75	2.7 "	18	+0.58

Bei den vorhergehenden Experimenten über das Mangan allein wurde gefunden, dass die Gegenwart von 20 ccm freier Säure genügt,

Kupfer, noch vom Cadmium oder Zink analog auszuführen, gerechtfertigt erscheinen lassen.

### Mangan (elektrolytisch bestimmt).

	Angew. Mangan in g	Gef. Mangan in g	Freie Säure	ccm $H_2O$	Knallgas in der Min.	Zeit in Stdn.	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0554	0.0552	5 ccm	100	2.2 ccm	17	-0.36
2.	0.0554	0.0556	5 "	"	2.7 "	18	+0.36
3.	0.1108	0.1101	20 "	"	2.8 "	24	-0.63
4.	0.0554	—	30 "	"	1.6 "	16	—

Die Platinschale war Anode, die Draht-Spirale diente als Kathode. Bei kleinen Quantitäten freier Säure (1. und 2.) schieden sich beträchtliche Mengen von Manganperoxyd an beiden Polen ab, bei größeren Quantitäten (3. und 4.) dagegen wurden nur sehr geringe Spuren davon auf der Kathode gefunden. Die Abscheidung war bei 4. nicht vollständig. Das Peroxyd bildete in der Schale einen schwarzen, glänzenden Überzug, der auch in feuchtem Zustande festhaftete, aber beim Erhitzen abblätterte.

Das an der Kathode abgeschiedene Mangan wurde mittelst eines kleinen Stückchens Filtrierpapier weggewischt, das Papier dann verascht und die Asche dem Inhalt der Schale zugefügt, welcher hierauf sehr stark geglüht wurde, um das Manganperoxyd in  $Mn_2O_3$  überzuführen, in welcher Form man es schließlich zur Wägung brachte. In der Flüssigkeit von 3. fanden sich noch Spuren Mangan.

### Elektrolytische Trennungen.

#### Cadmium von Mangan.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Mangan in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm $H_2O$	Knallgas in der Minute	Zeit in Stund.	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0497	0.0554	0.0425	35 ccm	75	0.8 ccm	16	—
2.	0.0497	0.0554	0.0440	35 "	"	1.0 "	"	—
3.	0.0497	0.0554	0.0498	25 "	"	2.7 "	17	+0.20
4.	0.0511	0.0554	0.0509	20 "	"	2.4 "	19	-0.39
5.	0.0511	0.0554	0.0697	5 "	150	2.7 "	18	—
6.	0.1022	0.1108	0.1098	20 "	75	2.5 "	17	—
7.	0.1022	0.1108	—	40 "	150	2.8 "	45	—
8.	0.0511	0.0554	0.0514	30 "	75	2.7 "	18	+0.58

Bei den vorhergehenden Experimenten über das Mangan allein wurde gefunden, daß die Gegenwart von 20 ccm freier Säure genügt,

um die Fällung von Peroxyd an der Kathode, abgesehen von äußerst geringen Spuren, zu verhindern. Aber die Gegenwart von Cadmium in der Lösung übt augenscheinlich einen gegenteiligen Einfluss aus, da der Zusatz von selbst 40 ccm freier Säure nicht im stande war, die Ascheidung von Spuren Mangan am negativen Pol aufzuheben: 7. Bei 5., welches 5 ccm freier Säure enthielt, war der Niederschlag von Manganperoxyd an der Kathode unter sonst gleichen Bedingungen fast fünfmal gröfser, als in einer Lösung von Mangan, zu welcher kein Cadmium zugesetzt worden. Bei allen oben beschriebenen Versuchen benutzte man die Platinschale als Anode, den Platintiegel als Kathode. Bei 1. und 2. wurde das Cadmium nicht vollständig niedergeschlagen, bei 6. und 7. fand man Spuren von Cadmium. Mehr oder weniger Mangan war in allen Niederschlägen vorhanden, aber nur in Spuren bei Gegenwart von mehr als 20 ccm freier Säure. 4. und 7. erwiesen sich als sehr schwammig; die anderen Fällungen zeigten diese Eigenschaft, und zwar an der Peripherie des Tiegels, kaum, und waren festhaftend. Die besten Resultate wurden erhalten unter den bei 3., 4. und 8. angegebenen Bedingungen. Um aber einen zusammenhängenden Niederschlag von Cadmium, frei von allen Spuren Mangan, zu bekommen, ist es klar, dafs die Menge freier Säure erhöht und die Pole weiter voneinander entfernt werden müssen. Unter diesen Bedingungen mufs man jedoch einen stärkeren Strom anwenden, als ihn die Batterie von „crowfoot“-Zellen, mit welcher meine Experimente, ausgeführt wurden, liefert.

#### Zink von Mangan.

	Angew. Zink in g	Angew. Mangan in g	Gef. Zink	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0562	0.0554	—	30 ccm	90	2.9 ccm	17	—
2.	0.0562	0.0554	—	20 „	100	„	16	—

Die Schale diente als Anode, der Tiegel als Kathode. Beide Versuche schlugen fehl, da das Zink schwammig war, Manganperoxyd enthielt und nicht vollkommen gefällt wurde.

#### Kupfer von Zink.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Zink in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1074	0.0818	—	5 ccm	100	1.8 ccm	46	—
2.	0.1074	0.0818	—	„	„	1.2 „	17	—
3.	0.1074	0.1124	—	„	„	0.8 „	16	—

um die Fällung von Peroxyd an der Kathode, abgesehen von äußerst geringen Spuren, zu verhindern. Aber die Gegenwart von Cadmium in der Lösung übt augenscheinlich einen gegenteiligen Einfluss aus, da der Zusatz von selbst 40 ccm freier Säure nicht im stande war, die Ascheidung von Spuren Mangan am negativen Pol aufzuheben: 7. Bei 5., welches 5 ccm freier Säure enthielt, war der Niederschlag von Manganperoxyd an der Kathode unter sonst gleichen Bedingungen fast fünfmal gröfser, als in einer Lösung von Mangan, zu welcher kein Cadmium zugesetzt worden. Bei allen oben beschriebenen Versuchen benutzte man die Platinschale als Anode, den Platintiegel als Kathode. Bei 1. und 2. wurde das Cadmium nicht vollständig niedergeschlagen, bei 6. und 7. fand man Spuren von Cadmium. Mehr oder weniger Mangan war in allen Niederschlägen vorhanden, aber nur in Spuren bei Gegenwart von mehr als 20 ccm freier Säure. 4. und 7. erwiesen sich als sehr schwammig; die anderen Fällungen zeigten diese Eigenschaft, und zwar an der Peripherie des Tiegels, kaum, und waren festhaftend. Die besten Resultate wurden erhalten unter den bei 3., 4. und 8. angegebenen Bedingungen. Um aber einen zusammenhängenden Niederschlag von Cadmium, frei von allen Spuren Mangan, zu bekommen, ist es klar, dafs die Menge freier Säure erhöht und die Pole weiter voneinander entfernt werden müssen. Unter diesen Bedingungen mufs man jedoch einen stärkeren Strom anwenden, als ihn die Batterie von „crowfoot“-Zellen, mit welcher meine Experimente, ausgeführt wurden, liefert.

#### Zink von Mangan.

	Angew. Zink in g	Angew. Mangan in g	Gef. Zink	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0562	0.0554	—	30 ccm	90	2.9 ccm	17	—
2.	0.0562	0.0554	—	20 „	100	„	16	—

Die Schale diente als Anode, der Tiegel als Kathode. Beide Versuche schlugen fehl, da das Zink schwammig war, Manganperoxyd enthielt und nicht vollkommen gefällt wurde.

#### Kupfer von Zink.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Zink in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1074	0.0818	—	5 ccm	100	1.8 ccm	46	—
2.	0.1074	0.0818	—	„	„	1.2 „	17	—
3.	0.1074	0.1124	—	„	„	0.8 „	16	—

	Angew. Kupfer in g	Angew. Zink in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in ‰
4.	0.1074	0.0818	0.1072	15 ccm	100	0.8 ccm	16	—0.18
5.	0.1074	0.0818	0.1073	20 „	„	„	17	—0.09
6.	0.0987	0.0818	0.0990	20 „	„	„	„	+0.30
7.	0.0987	0.0818	0.0984	20 „	„	0.6 ccm	16	—0.30
8.	0.1057	0.1006	0.1052	15 „	„	0.8 ccm	„	—0.47
9.	0.1052	0.1006	0.1061	15 „	„	„	18	+0.37
10.	0.1057	0.1006	0.1058	15 „	150	„	„	+0.09
11.	0.1057	0.1006	0.1059	20 „	„	„	19	+0.18
12.	0.1057	0.1006	0.1053	20 „	„	„	21	—0.37
13.	0.1057	0.1006	0.1060	20 „	„	„	16	+0.28

Wie aus obigem ersichtlich, läßt sich Kupfer frei von Zink abgesehen von ganz geringen Spuren, ausfällen, indem man einen schwachen Strom und Lösungen mit 15 bis 20 ccm freier Ameisensäure benutzt. Wendet man stärkere Ströme an, oder vermindert man die Menge freier Säure, so wird das gefällte Kupfer verunreinigt durch beträchtliche Quantitäten mit niedergeschlagenen Zinks. Wenn die nötigen Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden, scheidet sich kein Zink ab und das Kupfer in zusammenhängender, festhaftender Form.

#### Cadmium von Zink.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Zink in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in ‰
1.	0.1231	0.0818	—	15 ccm	100	0.2 ccm	17	—
2.	0.1231	0.0818	0.1229	30 „	„	0.8 „	19	—0.16
3.	0.1231	0.0818	0.1234	30 „	„	0.8 „	43	+0.24
4.	0.1231	0.0818	0.1426	35 „	„	1.25 „	16	+15.83
5.	0.1231	0.0818	0.1233	30 „	„	0.8 „	„	+0.16
6.	0.0492	0.0409	—	15 „	„	0.8 „	„	—
7.	0.0492	0.0409	0.0842	15 „	„	1.25 „	„	—
8.	0.0984	0.1026	0.0322	35 „	„	0.8 „	19	—
9.	0.0492	0.0409	0.0494	15 „	„	0.8 „	41	+0.40
10.	0.0984	0.1026	0.1735	35 „	75	1.25 „	17	—
11.	0.0984	0.1026	0.0722	35 „	„	0.8 „	„	—
12.	0.0984	0.1026	0.0982	25 „	125	0.8 „	18	—0.20
13.	0.0984	0.1026	0.0985	„	„	0.8 „	16	+0.10
14.	0.1004	0.1006	0.1001	„	„	1.0 „	48	—0.29
15.	0.1004	0.1006	0.0993	„	„	1.0 „	17	—1.09
16.	0.1004	0.1006	0.1000	„	„	1.0 „	„	—0.39
17.	0.1004	0.1006	0.1001	„	„	1.0 „	18	—0.29
18.	0.1004	0.1006	0.1008	„	„	1.0 „	20	+0.39
19.	0.1004	0.1006	0.0999	„	„	1.0 „	16	—0.49

	Angew. Kupfer in g	Angew. Zink in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in ‰
4.	0.1074	0.0818	0.1072	15 ccm	100	0.8 ccm	16	—0.18
5.	0.1074	0.0818	0.1073	20 „	„	„	17	—0.09
6.	0.0987	0.0818	0.0990	20 „	„	„	„	+0.30
7.	0.0987	0.0818	0.0984	20 „	„	0.6 ccm	16	—0.30
8.	0.1057	0.1006	0.1052	15 „	„	0.8 ccm	„	—0.47
9.	0.1052	0.1006	0.1061	15 „	„	„	18	+0.37
10.	0.1057	0.1006	0.1058	15 „	150	„	„	+0.09
11.	0.1057	0.1006	0.1059	20 „	„	„	19	+0.18
12.	0.1057	0.1006	0.1053	20 „	„	„	21	—0.37
13.	0.1057	0.1006	0.1060	20 „	„	„	16	+0.28

Wie aus obigem ersichtlich, läßt sich Kupfer frei von Zink abgesehen von ganz geringen Spuren, ausfällen, indem man einen schwachen Strom und Lösungen mit 15 bis 20 ccm freier Ameisensäure benutzt. Wendet man stärkere Ströme an, oder vermindert man die Menge freier Säure, so wird das gefällte Kupfer verunreinigt durch beträchtliche Quantitäten mit niedergeschlagenen Zinks. Wenn die nötigen Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden, scheidet sich kein Zink ab und das Kupfer in zusammenhängender, festhaftender Form.

#### Cadmium von Zink.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Zink in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in ‰
1.	0.1231	0.0818	—	15 ccm	100	0.2 ccm	17	—
2.	0.1231	0.0818	0.1229	30 „	„	0.8 „	19	—0.16
3.	0.1231	0.0818	0.1234	30 „	„	0.8 „	43	+0.24
4.	0.1231	0.0818	0.1426	35 „	„	1.25 „	16	+15.83
5.	0.1231	0.0818	0.1233	30 „	„	0.8 „	„	+0.16
6.	0.0492	0.0409	—	15 „	„	0.8 „	„	—
7.	0.0492	0.0409	0.0842	15 „	„	1.25 „	„	—
8.	0.0984	0.1026	0.0322	35 „	„	0.8 „	19	—
9.	0.0492	0.0409	0.0494	15 „	„	0.8 „	41	+0.40
10.	0.0984	0.1026	0.1735	35 „	75	1.25 „	17	—
11.	0.0984	0.1026	0.0722	35 „	„	0.8 „	„	—
12.	0.0984	0.1026	0.0982	25 „	125	0.8 „	18	—0.20
13.	0.0984	0.1026	0.0985	„	„	0.8 „	16	+0.10
14.	0.1004	0.1006	0.1001	„	„	1.0 „	48	—0.29
15.	0.1004	0.1006	0.0993	„	„	1.0 „	17	—1.09
16.	0.1004	0.1006	0.1000	„	„	1.0 „	„	—0.39
17.	0.1004	0.1006	0.1001	„	„	1.0 „	18	—0.29
18.	0.1004	0.1006	0.1008	„	„	1.0 „	20	+0.39
19.	0.1004	0.1006	0.0999	„	„	1.0 „	16	—0.49

Die sieben ersten Bestimmungen wurden in einer Platinschale von ca. 67 g Gewicht ausgeführt, die anderen in einer viel größeren Schale, die 117 g wog. Die mit der letzteren erhaltenen Resultate waren nicht so zufriedenstellend, als jene mit der kleinen Schale: 2., 3., 5., obgleich eine qualitative Prüfung des Niederschlags und der Lösung zeigte, daß die Trennung gelang: 9., 12. bis 19. Der Abstand zwischen den Polen beeinflusst die Resultate beträchtlich. Bei 6. war der positive Pol in vollkommenem Kontakt mit der Schale; das gefällte Cadmium enthielt Zink. Bei 9. waren alle Bedingungen die gleichen, wie bei 6., ausgenommen, daß der Pol-Abstand 2.5 cm betrug; der Niederschlag war jetzt frei von Zink. Mit 0.2 ccm Knallgas die Minute schied sich nur eine kleine Menge Cadmium aus: 1., indem der größere Teil in Lösung blieb. Mit 1.25 ccm dagegen wurde Zink als dunkelgrauer Überzug auf dem Cadmium niedergeschlagen: 7., selbst bei Gegenwart von 35 ccm freier Säure: 10. In Lösungen, welche 0.10 g von jedem Metall enthielten, genügte ein Strom von 0.8 bis 1.0 ccm Knallgas die Minute, um eine befriedigende Abscheidung bei Gegenwart von 25 ccm Ameisensäure herbeizuführen: 12. bis 19. Bei kleineren Metallmengen: 9. sind 15 ccm freie Säure hinreichend. Die Fällungen in obigen Versuchen waren festhaftend und zusammenhängend. Es zeigte sich keine Neigung, schwammig zu werden, sogar bei Niederschlägen, die große Quantitäten Zink enthielten.

#### Kupfer von Cadmium.

Angew. Kupfer in g	Angew. Cadmium in g	Gefälltes Metall in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
0.1074	0.0984	0.2061	10 ccm	100	0.8 ccm	17	—

Dieses Resultat war nicht unerwartet, namentlich bei Betrachtung dessen, was wir schon über das Verhalten dieser Metalle kennen gelernt haben. Der Niederschlag zeigte sich sehr dunkel und schwammig. Beide Metalle wurden vollständig gefällt. Zwei weitere Versuche verliefen gleichfalls nicht befriedigend. Bei dem einen wurde die Stromstärke auf 0.3 ccm Knallgas die Minute reduziert, bei dem zweiten 25 ccm Ameisensäure zugegeben, ohne daß eine Trennung bewirkt werden konnte.

Die sieben ersten Bestimmungen wurden in einer Platinschale von ca. 67 g Gewicht ausgeführt, die anderen in einer viel größeren Schale, die 117 g wog. Die mit der letzteren erhaltenen Resultate waren nicht so zufriedenstellend, als jene mit der kleinen Schale: 2., 3., 5., obgleich eine qualitative Prüfung des Niederschlags und der Lösung zeigte, daß die Trennung gelang: 9., 12. bis 19. Der Abstand zwischen den Polen beeinflusst die Resultate beträchtlich. Bei 6. war der positive Pol in vollkommenem Kontakt mit der Schale; das gefällte Cadmium enthielt Zink. Bei 9. waren alle Bedingungen die gleichen, wie bei 6., ausgenommen, daß der Pol-Abstand 2.5 cm betrug; der Niederschlag war jetzt frei von Zink. Mit 0.2 ccm Knallgas die Minute schied sich nur eine kleine Menge Cadmium aus: 1., indem der größere Teil in Lösung blieb. Mit 1.25 ccm dagegen wurde Zink als dunkelgrauer Überzug auf dem Cadmium niedergeschlagen: 7., selbst bei Gegenwart von 35 ccm freier Säure: 10. In Lösungen, welche 0.10 g von jedem Metall enthielten, genügte ein Strom von 0.8 bis 1.0 ccm Knallgas die Minute, um eine befriedigende Abscheidung bei Gegenwart von 25 ccm Ameisensäure herbeizuführen: 12. bis 19. Bei kleineren Metallmengen: 9. sind 15 ccm freie Säure hinreichend. Die Fällungen in obigen Versuchen waren festhaftend und zusammenhängend. Es zeigte sich keine Neigung, schwammig zu werden, sogar bei Niederschlägen, die große Quantitäten Zink enthielten.

#### Kupfer von Cadmium.

Angew. Kupfer in g	Angew. Cadmium in g	Gefälltes Metall in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
0.1074	0.0984	0.2061	10 ccm	100	0.8 ccm	17	—

Dieses Resultat war nicht unerwartet, namentlich bei Betrachtung dessen, was wir schon über das Verhalten dieser Metalle kennen gelernt haben. Der Niederschlag zeigte sich sehr dunkel und schwammig. Beide Metalle wurden vollständig gefällt. Zwei weitere Versuche verliefen gleichfalls nicht befriedigend. Bei dem einen wurde die Stromstärke auf 0.3 ccm Knallgas die Minute reduziert, bei dem zweiten 25 ccm Ameisensäure zugegeben, ohne daß eine Trennung bewirkt werden konnte.

### Kupfer von Eisen.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Eisen in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1057	0.1248	0.1035	25 ccm	125	0.8 ccm	20	—
2.	0.1057	0.1248	—	„	150	„	42	—
3.	0.1057	0.1248	0.1019	„	„	„	19	—
4.	0.1057	0.1248	0.0999	„	„	„	17	—
5.	0.1057	0.1248	0.1014	„	„	„	18	—

Obgleich freie Säure in beträchtlicher Menge (25 ccm) vorhanden war, wurde das Ferriformiat in der Lösung zersetzt unter Bildung von Ferrihydroxyd, welches sich als ein hellgelber Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit abschied. Es bildete auch Krusten am Ende des Kupfer-Niederschlags, welche mit einer solchen Zähigkeit an der Schale festhafteten, daß jeder Versuch, sie mechanisch zu entfernen, fehlschlug. Bloßes Abspülen half nichts, und energischere Maßregeln führten einen Verlust an Kupfer herbei: 1. und 4. Verdünnte Salzsäure wurde zu 2. hinzugefügt; aber, während sie Spuren von Kupfer auflöste, entfernte sie doch nicht den Niederschlag von Eisenhydroxyd vollständig. Auch verdünnte Schwefelsäure wurde ohne Erfolg angewandt: 3. Bei der letzten Bestimmung setzte man am Ende der siebzehnten Stunde 20 ccm konzentrierte Oxalsäure zu und ließ den Strom noch eine Stunde länger einwirken. Der auf der Oberfläche schwimmende Schaum wurde zwar aufgelöst, aber der Niederschlag auf dem Kupfer kaum merklich angegriffen. Ausgenommen an der Peripherie, hatte das Kupfer einen hellen metallischen Glanz, war fest und adhärent.

### Cadmium von Eisen.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Eisen in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden
1.	0.0984	0.1248	0.0996	25 ccm	150	0.8 ccm	23
2.	0.0984	0.1248	0.1021	„	„	„	45

Der gleiche störende Einfluß machte sich hier geltend. Ähnliche Versuche wurden angestellt, das Eisen zu entfernen, aber ohne Erfolg. Bei der ersteren der angeführten Bestimmungen wurden 10 ccm einer Oxalsäure-Lösung vor Beendigung des Versuches zugefügt, bei der zweiten 20 ccm der gleichen Lösung. Das Eisenhydroxyd verschwand aus der Flüssigkeit, auf der Oberfläche des Cadmiums blieben jedoch noch festhaftende Krusten desselben.

### Kupfer von Eisen.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Eisen in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1057	0.1248	0.1035	25 ccm	125	0.8 ccm	20	—
2.	0.1057	0.1248	—	"	150	"	42	—
3.	0.1057	0.1248	0.1019	"	"	"	19	—
4.	0.1057	0.1248	0.0999	"	"	"	17	—
5.	0.1057	0.1248	0.1014	"	"	"	18	—

Obgleich freie Säure in beträchtlicher Menge (25 ccm) vorhanden war, wurde das Ferriformiat in der Lösung zersetzt unter Bildung von Ferrihydroxyd, welches sich als ein hellgelber Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit abschied. Es bildete auch Krusten am Ende des Kupfer-Niederschlags, welche mit einer solchen Zähigkeit an der Schale festhafteten, daß jeder Versuch, sie mechanisch zu entfernen, fehlschlug. Bloßes Abspülen half nichts, und energischere Maßregeln führten einen Verlust an Kupfer herbei: 1. und 4. Verdünnte Salzsäure wurde zu 2. hinzugefügt; aber, während sie Spuren von Kupfer auflöste, entfernte sie doch nicht den Niederschlag von Eisenhydroxyd vollständig. Auch verdünnte Schwefelsäure wurde ohne Erfolg angewandt: 3. Bei der letzten Bestimmung setzte man am Ende der siebzehnten Stunde 20 ccm konzentrierte Oxalsäure zu und ließ den Strom noch eine Stunde länger einwirken. Der auf der Oberfläche schwimmende Schaum wurde zwar aufgelöst, aber der Niederschlag auf dem Kupfer kaum merklich angegriffen. Ausgenommen an der Peripherie, hatte das Kupfer einen hellen metallischen Glanz, war fest und adhärent.

### Cadmium von Eisen.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Eisen in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden
1.	0.0984	0.1248	0.0996	25 ccm	150	0.8 ccm	23
2.	0.0984	0.1248	0.1021	"	"	"	45

Der gleiche störende Einfluss machte sich hier geltend. Ähnliche Versuche wurden angestellt, das Eisen zu entfernen, aber ohne Erfolg. Bei der ersteren der angeführten Bestimmungen wurden 10 ccm einer Oxalsäure-Lösung vor Beendigung des Versuches zugefügt, bei der zweiten 20 ccm der gleichen Lösung. Das Eisenhydroxyd verschwand aus der Flüssigkeit, auf der Oberfläche des Cadmiums blieben jedoch noch festhaftende Krusten desselben.

### Zink von Eisen.

Da bei einigen Vorversuchen das Eisen ähnliche Neigung zeigte, wie bei den vorausgehenden Bestimmungen, an den Seiten der Schale sich abzuscheiden, wurden sie nicht weiter fortgesetzt.

### Kupfer von Cobalt.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Cobalt in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1101	0.1080	0.1105	100 ccm	175	1.0 ccm	21	+0.36
2.	0.1101	0.1080	0.1095	"	"	"	17	-0.54
3.	0.1101	0.1080	0.1097	"	"	"	17	-0.36
4.	0.1101	0.1080	0.1107	"	"	"	18	+0.54
5.	0.1101	0.1080	0.1098	"	"	1.2 ccm	17	-0.27
6.	0.1101	0.1080	0.1097	"	"	1.0 ccm	16	-0.36

Beim Versuch, eine Lösung von Cobaltoformiat für obige Bestimmungen herzustellen, zeigte es sich, daß das nach der schon beschriebenen Methode erhaltene Salz in Wasser schwer löslich war. Die Lösung wurde deshalb durch doppelte Umsetzung, wie folgt, bereitet: 6.563 g Natriumformiat, gelöst in 500 ccm Wasser, mischte man mit dem gleichen Volum Wasser, welches 8.728 g Cobaltchlorür enthielt.

Von dieser Lösung wurden je 50 ccm verwendet, welche einem Gehalt von 0.1080 g Cobalt entsprachen. Die Entfernung zwischen den Polen betrug 3.8 cm, mit Ausnahme von 1. und 4., bei welchen sie 2.8 cm war. Die beiden letzteren erschienen schwammig, die übrigen kaum schwammig. Da die anderen Bedingungen übereinstimmten, muß der Unterschied im Charakter der Niederschläge augenscheinlich von dem Pol-Abstande herrühren. Spuren von Cobalt fanden sich in all den Kupfer-Fällungen. Das Kupfer war vollständig abgeschieden, ausgenommen bei 3., 5. und 6., in deren Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eine gelblichbraune Färbung hervorrief.

Der Kupfer-Niederschlag war dunkel von Farbe und festhaftend, obwohl er am Boden der Schale sich nicht sehr kompakt abgeschieden hatte.

### Kupfer von Nickel.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Nickel in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1101	0.1028	0.1095	75 ccm	175	1.0 ccm	20	-0.54
2.	0.1101	0.1028	0.1097	100 ccm	"	"	17	-0.36
3.	0.1101	0.1028	0.1097	"	"	"	18	-0.36
4.	0.1101	0.1028	0.1098	"	"	1.2 ccm	17	-0.27
5.	0.1101	0.1028	0.1096	"	"	1.0 ccm	17	-0.46
6.	0.1101	0.1028	0.1098	"	"	"	17	-0.27

### Zink von Eisen.

Da bei einigen Vorversuchen das Eisen ähnliche Neigung zeigte, wie bei den vorausgehenden Bestimmungen, an den Seiten der Schale sich abzuscheiden, wurden sie nicht weiter fortgesetzt.

### Kupfer von Cobalt.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Cobalt in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1101	0.1080	0.1105	100 ccm	175	1.0 ccm	21	+0.36
2.	0.1101	0.1080	0.1095	"	"	"	17	-0.54
3.	0.1101	0.1080	0.1097	"	"	"	17	-0.36
4.	0.1101	0.1080	0.1107	"	"	"	18	+0.54
5.	0.1101	0.1080	0.1098	"	"	1.2 ccm	17	-0.27
6.	0.1101	0.1080	0.1097	"	"	1.0 ccm	16	-0.36

Beim Versuch, eine Lösung von Cobaltoformiat für obige Bestimmungen herzustellen, zeigte es sich, daß das nach der schon beschriebenen Methode erhaltene Salz in Wasser schwer löslich war. Die Lösung wurde deshalb durch doppelte Umsetzung, wie folgt, bereitet: 6.563 g Natriumformiat, gelöst in 500 ccm Wasser, mischte man mit dem gleichen Volum Wasser, welches 8.728 g Cobaltchlorür enthielt.

Von dieser Lösung wurden je 50 ccm verwendet, welche einem Gehalt von 0.1080 g Cobalt entsprachen. Die Entfernung zwischen den Polen betrug 3.8 cm, mit Ausnahme von 1. und 4., bei welchen sie 2.8 cm war. Die beiden letzteren erschienen schwammig, die übrigen kaum schwammig. Da die anderen Bedingungen übereinstimmten, muß der Unterschied im Charakter der Niederschläge augenscheinlich von dem Pol-Abstande herrühren. Spuren von Cobalt fanden sich in all den Kupfer-Fällungen. Das Kupfer war vollständig abgeschieden, ausgenommen bei 3., 5. und 6., in deren Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eine gelblichbraune Färbung hervorrief.

Der Kupfer-Niederschlag war dunkel von Farbe und festhaftend, obwohl er am Boden der Schale sich nicht sehr kompakt abgeschieden hatte.

### Kupfer von Nickel.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Nickel in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1101	0.1028	0.1095	75 ccm	175	1.0 ccm	20	-0.54
2.	0.1101	0.1028	0.1097	100 ccm	"	"	17	-0.36
3.	0.1101	0.1028	0.1097	"	"	"	18	-0.36
4.	0.1101	0.1028	0.1098	"	"	1.2 ccm	17	-0.27
5.	0.1101	0.1028	0.1096	"	"	1.0 ccm	17	-0.46
6.	0.1101	0.1028	0.1098	"	"	"	17	-0.27

Dieselbe Schwierigkeit stellte sich ein bei Bereitung einer entsprechenden Lösung von Nickeloformiat, wie man sie beim Cobalt beobachtet hatte, und es wurde daher auch in analoger Weise der Weg der doppelten Umsetzung eingeschlagen: 500 ccm Lösung enthielten 8.3077 g Nickelchlorür und 6.2469 g Natriumformiat. In beiden Fällen hatte man einen geringen Überschufs von ameisen-saurem Natrium angewandt. Das Kupfer enthielt Spuren von Nickel; seine Flüssigkeiten färbten sich kaum bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff. Die Bedingungen waren ähnlich den bei Cobalt angeführten und die Resultate in gleicher Weise befriedigend.

#### Cadmium von Cobalt.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Cobalt in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0984	0.1080	—	25 ccm	100	0.5 ccm	22	—
2.	0.0984	0.1080	—	„	150	0.8 „	45	—
3.	0.0984	0.1080	—	50 „	„	1.5 „	18	—

Es wurde natürlich erwartet, daß Cadmium durch einen schwachen Strom von Cobalt und Nickel vollkommen getrennt niedergeschlagen würde, aber ein Blick auf die soeben beschriebenen Resultate beweist, daß eine Trennung sich nicht bewerkstelligen läßt.

Sogar bei einem Strom von 1.5 ccm Knallgas die Minute wurde das Cadmium nicht ganz ausgefällt und war mit Cobalt (3.) verunreinigt. 1. war sehr schwammig und die Lösung enthielt noch Cadmium nach vollen 22 Stunden. Der Strom wurde dann verstärkt und 45 Stunden einwirken lassen: 2.; Cadmium fand sich jedoch in der Lösung, Cobalt im Niederschlag. Die Entfernung zwischen den Elektroden betrug 2.8 cm.

#### Cadmium von Nickel.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Nickel in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0984	0.1028	0.0758	35 ccm	150	0.5 ccm	19	—
2.	0.0984	0.1028	0.1045	„	„	1.5 „	21	—
3.	0.0984	0.1028	0.1348	50 ccm	125	1.5 „	17	—

Die Resultate sind ebenso unbefriedigend wie bei Cobalt. Cadmium wurde in allen drei Lösungen gefunden, und mehr oder weniger Nickel in den Niederschlägen. Bei 3. schied sich das Nickel als grauer Beschlag auf dem Cadmium ab. Die Fällung war fest und

Dieselbe Schwierigkeit stellte sich ein bei Bereitung einer entsprechenden Lösung von Nickeloformiat, wie man sie beim Cobalt beobachtet hatte, und es wurde daher auch in analoger Weise der Weg der doppelten Umsetzung eingeschlagen: 500 ccm Lösung enthielten 8.3077 g Nickelchlorür und 6.2469 g Natriumformiat. In beiden Fällen hatte man einen geringen Überschufs von ameisen-saurem Natrium angewandt. Das Kupfer enthielt Spuren von Nickel; seine Flüssigkeiten färbten sich kaum bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff. Die Bedingungen waren ähnlich den bei Cobalt angeführten und die Resultate in gleicher Weise befriedigend.

#### Cadmium von Cobalt.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Cobalt in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0984	0.1080	—	25 ccm	100	0.5 ccm	22	—
2.	0.0984	0.1080	—	„	150	0.8 „	45	—
3.	0.0984	0.1080	—	50 „	„	1.5 „	18	—

Es wurde natürlich erwartet, daß Cadmium durch einen schwachen Strom von Cobalt und Nickel vollkommen getrennt niedergeschlagen würde, aber ein Blick auf die soeben beschriebenen Resultate beweist, daß eine Trennung sich nicht bewerkstelligen läßt.

Sogar bei einem Strom von 1.5 ccm Knallgas die Minute wurde das Cadmium nicht ganz ausgefällt und war mit Cobalt (3.) verunreinigt. 1. war sehr schwammig und die Lösung enthielt noch Cadmium nach vollen 22 Stunden. Der Strom wurde dann verstärkt und 45 Stunden einwirken lassen: 2.; Cadmium fand sich jedoch in der Lösung, Cobalt im Niederschlag. Die Entfernung zwischen den Elektroden betrug 2.8 cm.

#### Cadmium von Nickel.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Nickel in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0984	0.1028	0.0758	35 ccm	150	0.5 ccm	19	—
2.	0.0984	0.1028	0.1045	„	„	1.5 „	21	—
3.	0.0984	0.1028	0.1348	50 ccm	125	1.5 „	17	—

Die Resultate sind ebenso unbefriedigend wie bei Cobalt. Cadmium wurde in allen drei Lösungen gefunden, und mehr oder weniger Nickel in den Niederschlägen. Bei 3. schied sich das Nickel als grauer Beschlag auf dem Cadmium ab. Die Fällung war fest und

adhärent trotz der dunkeln Farbe. Die Entfernung der Elektroden betrug 2.5 cm, bei 3. aber 2.8 cm.

### Zink von Cobalt.

	Angew. Zink in g	Vorh. Cobalt in g	Gef. Zink in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1006	0.1080	—	50 ccm	175	3 ccm	17	—
2.	0.1006	0.1080	—	100 „	„	5 „	18	—

### Zink von Nickel.

	Angew. Zink in g	Vorh. Nickel in g	Gef. Zink in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
3.	0.1006	0.1028	—	50 ccm	175	2.7 ccm	18	—
4.	0.1006	0.1028	—	100 „	„	5.0 „	18	—

2. und 4. wurden unter gleichen Bedingungen ausgeführt; der Pol-Abstand war 2.2 cm. Der Strom wurde erzeugt von einer Batterie BUNSEN'scher Elemente. Sogar bei einer Stromstärke von 5 ccm Knallgas die Minute fanden sich in der Lösung noch Spuren von Zink, während beträchtliche Mengen von Cobalt und Nickel als Überzug auf dem Zink sich abschieden. 1. und 3. waren gleichfalls mißglückt. Eine auch nur annähernde Trennung konnte also nicht erreicht werden.

### Überblick.

Als ein Resultat der vorhergehenden Versuche wurde gefunden, daß die Menge in gegebener Zeit abgeschiedenen Kupfers, Cadmiums oder Zinks proportional ist der Stärke der Lösung, daß ferner die Gegenwart freier Säure bei mäßiger Quantität das Ergebnis nicht wesentlich beeinflusst.

Beim Vergrößern des Abstandes zwischen den Polen verminderte sich die Menge niedergeschlagenen Metalls, aber das Verhältnis der Verminderung nahm ab mit dem Wachsen der Entfernung der Elektroden.

Temperaturerhöhung verursachte eine Vergrößerung der Menge niedergeschlagenen Metalls, indem das Verhältnis der Vergrößerung am höchsten war bei 80° in neutralen und sauren Kupferlösungen, und bei 60° in Cadmiumlösungen mit freier Säure. Andererseits verkleinerte sich die Menge Zinks, welches aus mit freier Säure versetzten Lösungen ausgefällt wurde, mit dem Steigen der Temperatur, wobei gegen 80° nichts sich abschied.

adhärent trotz der dunkeln Farbe. Die Entfernung der Elektroden betrug 2.5 cm, bei 3. aber 2.8 cm.

### Zink von Cobalt.

	Angew. Zink in g	Vorh. Cobalt in g	Gef. Zink in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1006	0.1080	—	50 ccm	175	3 ccm	17	—
2.	0.1006	0.1080	—	100 „	„	5 „	18	—

### Zink von Nickel.

	Angew. Zink in g	Vorh. Nickel in g	Gef. Zink in g	Freie Säure	ccm H <sub>2</sub> O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
3.	0.1006	0.1028	—	50 ccm	175	2.7 ccm	18	—
4.	0.1006	0.1028	—	100 „	„	5.0 „	18	—

2. und 4. wurden unter gleichen Bedingungen ausgeführt; der Pol-Abstand war 2.2 cm. Der Strom wurde erzeugt von einer Batterie BUNSEN'scher Elemente. Sogar bei einer Stromstärke von 5 ccm Knallgas die Minute fanden sich in der Lösung noch Spuren von Zink, während beträchtliche Mengen von Cobalt und Nickel als Überzug auf dem Zink sich abschieden. 1. und 3. waren gleichfalls mißglückt. Eine auch nur annähernde Trennung konnte also nicht erreicht werden.

### Überblick.

Als ein Resultat der vorhergehenden Versuche wurde gefunden, daß die Menge in gegebener Zeit abgeschiedenen Kupfers, Cadmiums oder Zinks proportional ist der Stärke der Lösung, daß ferner die Gegenwart freier Säure bei mäßiger Quantität das Ergebnis nicht wesentlich beeinflusst.

Beim Vergrößern des Abstandes zwischen den Polen verminderte sich die Menge niedergeschlagenen Metalls, aber das Verhältnis der Verminderung nahm ab mit dem Wachsen der Entfernung der Elektroden.

Temperaturerhöhung verursachte eine Vergrößerung der Menge niedergeschlagenen Metalls, indem das Verhältnis der Vergrößerung am höchsten war bei 80° in neutralen und sauren Kupferlösungen, und bei 60° in Cadmiumlösungen mit freier Säure. Andererseits verkleinerte sich die Menge Zinks, welches aus mit freier Säure versetzten Lösungen ausgefällt wurde, mit dem Steigen der Temperatur, wobei gegen 80° nichts sich abschied.

Versuche, in neutralen Lösungen eine zusammenhängende und festhaftende Fällung von Cadmium und Zink herbeizuführen, schlugen fehl.

In saurer Lösung wurde Kupfer und Cadmium vollständig und zufriedenstellend niedergeschlagen. Die Zink-Niederschläge waren schwammig, aber die Abscheidung dieses Metalls eine vollkommene. Blei schied sich sowohl in neutralen, als auch in sauren Lösungen, hauptsächlich am negativen Pol, ab. Mangan wurde an beiden Polen ausgefällt, aber die Menge Peroxyd, die sich an der Kathode niederschlug, wurde auf bloße Spuren reduziert durch Zufügen freier Säure.

Die folgenden Trennungen konnten in befriedigender Weise durchgeführt werden: Kupfer vom Zink, Cobalt und Nickel, und Cadmium vom Zink und Mangan.

Versuche, Kupfer in Gegenwart von Eisen und Cadmium, sowie Zink bei Anwesenheit von Eisen, Cobalt und Nickel niederzuschlagen, blieben ohne Erfolg. Auch war es nicht möglich, wenn die letzteren drei Metalle vorhanden waren, Cadmium zu bestimmen.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. EDGAR F. SMITH, auf dessen Veranlassung die Untersuchung unternommen wurde, meinen besten Dank aussprechen. Seiner Unterstützung und seinem Rath ist es vor allem zu verdanken, daß obige Arbeit zu wertvollen Resultaten führte.

*Universität von Pennsylvanien.*

Versuche, in neutralen Lösungen eine zusammenhängende und festhaftende Fällung von Cadmium und Zink herbeizuführen, schlugen fehl.

In saurer Lösung wurde Kupfer und Cadmium vollständig und zufriedenstellend niedergeschlagen. Die Zink-Niederschläge waren schwammig, aber die Abscheidung dieses Metalls eine vollkommene. Blei schied sich sowohl in neutralen, als auch in sauren Lösungen, hauptsächlich am negativen Pol, ab. Mangan wurde an beiden Polen ausgefällt, aber die Menge Peroxyd, die sich an der Kathode niederschlug, wurde auf bloße Spuren reduziert durch Zufügen freier Säure.

Die folgenden Trennungen konnten in befriedigender Weise durchgeführt werden: Kupfer vom Zink, Cobalt und Nickel, und Cadmium vom Zink und Mangan.

Versuche, Kupfer in Gegenwart von Eisen und Cadmium, sowie Zink bei Anwesenheit von Eisen, Cobalt und Nickel niederzuschlagen, blieben ohne Erfolg. Auch war es nicht möglich, wenn die letzteren drei Metalle vorhanden waren, Cadmium zu bestimmen.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. EDGAR F. SMITH, auf dessen Veranlassung die Untersuchung unternommen wurde, meinen besten Dank aussprechen. Seiner Unterstützung und seinem Rath ist es vor allem zu verdanken, daß obige Arbeit zu wertvollen Resultaten führte.

*Universität von Pennsylvanien.*

## Studien über das Monomagnesiumphosphat.

Von  
JULIUS STOKLASA.

### I.

L. SCHAFFNER publizierte in den *Annalen der Chemie und Pharmazie* im Jahre 1845 (Heft I, S. 145) eine Abhandlung über die Zersetzungs-Produkte des Magnesiumphosphates. Den Anlaß zu dieser Abhandlung gab dem Autor die Publikation von RIFFAULT,<sup>1</sup> welcher zuerst konstatierte, daß sich das saure und basische Phosphat beim Trocknen des Dimagnesiumphosphates bildet. SCHAFFNER isolierte nach langem und mühsamem Operieren das Monomagnesiumphosphat, welches mit freier Phosphorsäure verunreinigt war. Das Präparat bildete eine weiße, gallertartige, stark sauer reagierende und in Wasser lösliche Masse, welche durch Einwirkung von Alkohol heftig zersetzt wurde. Die Eigenschaft, daß die Lösung dieser weißen Verbindung durch Alkohol in eine in Wasser unlösliche Substanz und freie Phosphorsäure zersetzt wird, läßt mich vermuten, daß es SCHAFFNER schon damals gelungen ist, ein unreines Monomagnesiumphosphat zu bereiten. Bisher waren und sind uns die näheren Eigenschaften und die Zusammensetzung des Monomagnesiumphosphates unbekannt.

### I. Bereitung des Monomagnesiumphosphates.

Chemisch reines Magnesiumoxyd wurde in einer Porzellanschale mit reiner konzentrierter Phosphorsäure von spez. Gewicht 1.4 auf dem Wasserbade behandelt; ich bemerke noch, daß dieses Gemisch 5—7% freie Phosphorsäure enthalten muß. Sodann wurde das Gemisch auf dem Wasserbade so weit abgedampft, bis sich auf der Oberfläche eine krystallinische Masse auszuscheiden anfang. Die abgekühlte Masse wurde in einem besonderen Apparate unter fortgesetztem Kühlen mit Äther gewaschen, die Krystalle zwischen Filtrierpapier abgepresst und wiederholt mit Äther so lange gewaschen, bis der Abdampfrückstand der Waschflüssigkeit keine freie Phosphorsäure andeutete. Nachher wurde das Präparat im Luftstrome bis zum konstanten Gewicht getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt.

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* (1845).

## Studien über das Monomagnesiumphosphat.

Von  
JULIUS STOKLASA.

### I.

L. SCHAFFNER publizierte in den *Annalen der Chemie und Pharmazie* im Jahre 1845 (Heft I, S. 145) eine Abhandlung über die Zersetzungs-Produkte des Magnesiumphosphates. Den Anlaß zu dieser Abhandlung gab dem Autor die Publikation von RIFFAULT,<sup>1</sup> welcher zuerst konstatierte, daß sich das saure und basische Phosphat beim Trocknen des Dimagnesiumphosphates bildet. SCHAFFNER isolierte nach langem und mühsamem Operieren das Monomagnesiumphosphat, welches mit freier Phosphorsäure verunreinigt war. Das Präparat bildete eine weiße, gallertartige, stark sauer reagierende und in Wasser lösliche Masse, welche durch Einwirkung von Alkohol heftig zersetzt wurde. Die Eigenschaft, daß die Lösung dieser weißen Verbindung durch Alkohol in eine in Wasser unlösliche Substanz und freie Phosphorsäure zersetzt wird, läßt mich vermuten, daß es SCHAFFNER schon damals gelungen ist, ein unreines Monomagnesiumphosphat zu bereiten. Bisher waren und sind uns die näheren Eigenschaften und die Zusammensetzung des Monomagnesiumphosphates unbekannt.

### I. Bereitung des Monomagnesiumphosphates.

Chemisch reines Magnesiumoxyd wurde in einer Porzellanschale mit reiner konzentrierter Phosphorsäure von spez. Gewicht 1.4 auf dem Wasserbade behandelt; ich bemerke noch, daß dieses Gemisch 5—7% freie Phosphorsäure enthalten muß. Sodann wurde das Gemisch auf dem Wasserbade so weit abgedampft, bis sich auf der Oberfläche eine krystallinische Masse auszuscheiden anfang. Die abgekühlte Masse wurde in einem besonderen Apparate unter fortgesetztem Kühlen mit Äther gewaschen, die Krystalle zwischen Filtrierpapier abgepresst und wiederholt mit Äther so lange gewaschen, bis der Abdampfrückstand der Waschflüssigkeit keine freie Phosphorsäure andeutete. Nachher wurde das Präparat im Luftstrome bis zum konstanten Gewicht getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt.

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* (1845).

Das auf diese Art bereitete Monomagnesiumphosphat bildet kleine kugelförmige, aus radial gruppierten Kryställchen bestehende Aggregate.

Die Analyse dreier Präparationen ergab, daß dieser Verbindung die Formel  $\text{MgH}_4\text{P}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$  zukommt.

Berechnet:		Gefunden:		
		I	II	III
MgO	15.74	15.14	15.38	15.42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	55.90	55.60	55.55	55.61
H <sub>2</sub> O	28.35	29.00	28.86	28.54
	99.99	99.74	99.79	99.57

Das Monomagnesiumphosphat enthält also zwei Moleküle Krystallwasser. Das Wasser wurde derart bestimmt, daß ein Gemenge von 1.25 g Substanz mit wasserfreiem Kupferoxyd bis zum konstanten Gewichte geglüht wurde.

Die Phosphorsäure und das Magnesiumoxyd wurden auf folgende Art bestimmt.

5 g Substanz wurden mit 1000 ccm Wasser versetzt und eine Stunde tüchtig geschüttelt. Das Monomagnesiumphosphat löste sich zu einer klaren Lösung, ohne einen geringsten Rückstand zu hinterlassen. Von der Lösung wurden 25 ccm abgemessen, Ammoniak zugesetzt und der entstandene Niederschlag wieder in Salzsäure aufgelöst. Nachdem die Lösung erkaltete, wurde wiederum Ammoniak bis zur starken Alkalität und sodann 10 cc Magnesiainmixtur zugesetzt. Das Gemisch wurde in einem Kolben mittelst Mischvorrichtung zwanzig Minuten lang geschüttelt. Aus dem gewogenen Pyrophosphat wurde die Phosphorsäure berechnet.

Zur weiteren Bestimmung des Magnesiumoxyds wurden 25 ccm von der oben besprochenen Lösung abgemessen, Ammoniak zugesetzt, der gebildete Niederschlag mit Salzsäure aufgelöst und die abgekühlte Lösung wieder mit Ammoniak gefällt und zwanzig Minuten geschüttelt. Aus dem gewogenen Pyrophosphat wurde das Magnesiumoxyd berechnet.

#### 1. Verhalten des Monomagnesiumphosphates gegen das atmosphärische Wasser.

Um die eventuelle Hygroskopizität des betreffenden Phosphates zu untersuchen, wurden 5.246 g des Präparates No. III auf ein Uhrglas abgewogen, an das Fenster gestellt und das Präparat mit einem Becherglas von ca. 3 Liter Inhalt bedeckt; es wurde ein

Das auf diese Art bereitete Monomagnesiumphosphat bildet kleine kugelförmige, aus radial gruppierten Kryställchen bestehende Aggregate.

Die Analyse dreier Präparationen ergab, daß dieser Verbindung die Formel  $\text{MgH}_4\text{P}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$  zukommt.

Berechnet:		Gefunden:		
		I	II	III
MgO	15.74	15.14	15.38	15.42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	55.90	55.60	55.55	55.61
H <sub>2</sub> O	28.35	29.00	28.86	28.54
	<u>99.99</u>	<u>99.74</u>	<u>99.79</u>	<u>99.57</u>

Das Monomagnesiumphosphat enthält also zwei Moleküle Krystallwasser. Das Wasser wurde derart bestimmt, daß ein Gemenge von 1.25 g Substanz mit wasserfreiem Kupferoxyd bis zum konstanten Gewichte geglüht wurde.

Die Phosphorsäure und das Magnesiumoxyd wurden auf folgende Art bestimmt.

5 g Substanz wurden mit 1000 ccm Wasser versetzt und eine Stunde tüchtig geschüttelt. Das Monomagnesiumphosphat löste sich zu einer klaren Lösung, ohne einen geringsten Rückstand zu hinterlassen. Von der Lösung wurden 25 ccm abgemessen, Ammoniak zugesetzt und der entstandene Niederschlag wieder in Salzsäure aufgelöst. Nachdem die Lösung erkaltete, wurde wiederum Ammoniak bis zur starken Alkalität und sodann 10 cc Magnesiainmixtur zugesetzt. Das Gemisch wurde in einem Kolben mittelst Mischvorrichtung zwanzig Minuten lang geschüttelt. Aus dem gewogenen Pyrophosphat wurde die Phosphorsäure berechnet.

Zur weiteren Bestimmung des Magnesiumoxyds wurden 25 ccm von der oben besprochenen Lösung abgemessen, Ammoniak zugesetzt, der gebildete Niederschlag mit Salzsäure aufgelöst und die abgekühlte Lösung wieder mit Ammoniak gefällt und zwanzig Minuten geschüttelt. Aus dem gewogenen Pyrophosphat wurde das Magnesiumoxyd berechnet.

#### 1. Verhalten des Monomagnesiumphosphates gegen das atmosphärische Wasser.

Um die eventuelle Hygroskopizität des betreffenden Phosphates zu untersuchen, wurden 5.246 g des Präparates No. III auf ein Uhrglas abgewogen, an das Fenster gestellt und das Präparat mit einem Becherglas von ca. 3 Liter Inhalt bedeckt; es wurde ein

Becherglas mit Ausguß benützt, so daß die Luft genügenden Zutritt hatte. Vom 1. September bis 30. November wurde jeden Tag das Gewicht des Präparates festgestellt und gleichzeitig die Temperatur und die Feuchtigkeit der Luft bestimmt. Die Feuchtigkeit der Luft schwankte zwischen 70—94% bei 1—15° C.

Das Monomagnesiumphosphat zog in Maximum 1.52%, in Minimum 0.2% Wasser an. Bei einem anderen Versuche wurde die Luft mit Wasserdämpfen in dem Maße gesättigt, daß dieselbe 90% Feuchtigkeit zwischen 5—10° C. enthielt. In diesem Falle hat das Präparat nach sieben Tagen höchstens 1% Wasser angezogen. Es wurde wiederum die Luft mit Wasserdämpfen gesättigt, und zwar so, daß bei 30° C. das Psychrometer auch 90% Feuchtigkeit andeutete. Das Präparat enthielt nach sieben Tagen 1.9% hygroskopisches Wasser. Enthält die Luft weniger Wasser, als sie bei einer bestimmten Temperatur annehmen kann, so bleibt das Gewicht des Monomagnesiumphosphates fast unverändert.

Wird das Monomagnesiumphosphat unter eine Glocke, wo sich auch eine Schale mit Wasser befindet, gestellt, so zieht dasselbe schon in 24 Stunden 6—7% Wasser an. In trockener Luft verliert das Monomagnesiumphosphat das hygroskopische Wasser und gelangt im Laufe einiger Tage in seinen ursprünglichen Zustand wieder zurück. Die eben angeführten Versuche beweisen, daß das Monomagnesiumphosphat nicht hygroskopisch ist.

## 2. Über die Löslichkeit des Monomagnesiumphosphates in Wasser.

Das Monomagnesiumphosphat besitzt ganz andere Eigenschaften als das Monocalciumphosphat, was die Löslichkeit desselben in Wasser anbetrifft.<sup>1</sup>

Das Monocalciumphosphat wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. In konzentrierten Lösungen ist die Zersetzung energisch, in einer verdünnten Lösung nimmt sie ab, und schon beim Verhältnisse 1:200 ist sie so gering, daß man dieselbe nicht mehr konstatieren kann. Die Verhältnisse der Zersetzung richten

---

<sup>1</sup> Über die Beschaffenheit und die Eigenschaften des Monocalciumphosphates. I. und II. Teil. Von JULIUS STOKLOSA. Besonderer Abdruck aus den *Ber. d. kgl. böhm. Gesellsch. d. Wissensch.* Prag (1889). Wasserlösliche Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten. Von JULIUS STOKLOSA. *Die landwirtsch. Vers.-Stat.* Berlin (1890—91).

Becherglas mit Ausguß benützt, so daß die Luft genügenden Zutritt hatte. Vom 1. September bis 30. November wurde jeden Tag das Gewicht des Präparates festgestellt und gleichzeitig die Temperatur und die Feuchtigkeit der Luft bestimmt. Die Feuchtigkeit der Luft schwankte zwischen 70—94% bei 1—15° C.

Das Monomagnesiumphosphat zog in Maximum 1.52%, in Minimum 0.2% Wasser an. Bei einem anderen Versuche wurde die Luft mit Wasserdämpfen in dem Maße gesättigt, daß dieselbe 90% Feuchtigkeit zwischen 5—10° C. enthielt. In diesem Falle hat das Präparat nach sieben Tagen höchstens 1% Wasser angezogen. Es wurde wiederum die Luft mit Wasserdämpfen gesättigt, und zwar so, daß bei 30° C. das Psychrometer auch 90% Feuchtigkeit andeutete. Das Präparat enthielt nach sieben Tagen 1.9% hygroskopisches Wasser. Enthält die Luft weniger Wasser, als sie bei einer bestimmten Temperatur annehmen kann, so bleibt das Gewicht des Monomagnesiumphosphates fast unverändert.

Wird das Monomagnesiumphosphat unter eine Glocke, wo sich auch eine Schale mit Wasser befindet, gestellt, so zieht dasselbe schon in 24 Stunden 6—7% Wasser an. In trockener Luft verliert das Monomagnesiumphosphat das hygroskopische Wasser und gelangt im Laufe einiger Tage in seinen ursprünglichen Zustand wieder zurück. Die eben angeführten Versuche beweisen, daß das Monomagnesiumphosphat nicht hygroskopisch ist.

## 2. Über die Löslichkeit des Monomagnesiumphosphates in Wasser.

Das Monomagnesiumphosphat besitzt ganz andere Eigenschaften als das Monocalciumphosphat, was die Löslichkeit desselben in Wasser anbetrifft.<sup>1</sup>

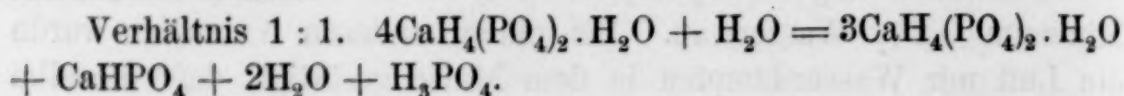
Das Monocalciumphosphat wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. In konzentrierten Lösungen ist die Zersetzung energisch, in einer verdünnten Lösung nimmt sie ab, und schon beim Verhältnisse 1:200 ist sie so gering, daß man dieselbe nicht mehr konstatieren kann. Die Verhältnisse der Zersetzung richten

---

<sup>1</sup> Über die Beschaffenheit und die Eigenschaften des Monocalciumphosphates. I. und II. Teil. Von JULIUS STOKLOSA. Besonderer Abdruck aus den *Ber. d. kgl. böhm. Gesellsch. d. Wissensch.* Prag (1889). Wasserlösliche Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten. Von JULIUS STOKLOSA. *Die landwirtsch. Vers.-Stat.* Berlin (1890—91).

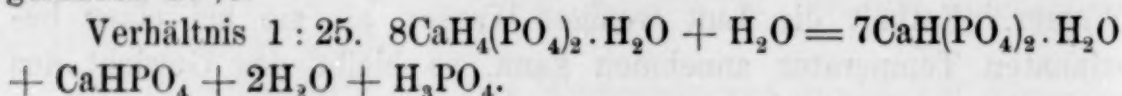
sich je nach verschiedener Menge von wirksamen Molekülen, und zwar durch den Einfluß der Materie. Die Attraktion der Moleküle hängt von der Menge des Monocalciumphosphates im Wasser ab. Die Löslichkeit nimmt zu, wie die Molekularattraktion abnimmt.

Die Reaktion läuft nach den durchgeführten Analysen in verschiedenen Reihen.



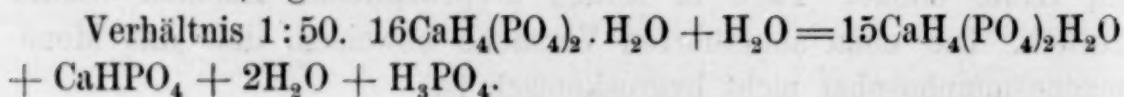
	Berechnet:		Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	13.49%	$\text{CaHPO}_4$	14.50%
$\text{P}_2\text{O}_5$	7.04 „ (freie Phosphorsäure)	$\text{P}_2\text{O}_5$	7.51 „

Nach der Theorie werden 25% Monocalciumphosphat zersetzt, gefunden 26%.

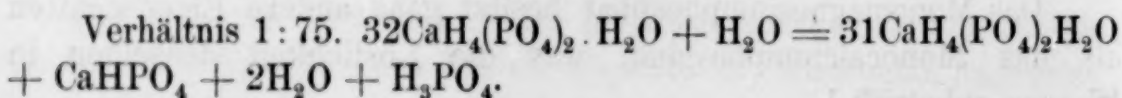


	Berechnet:		Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	6.74%	$\text{CaHPO}_4$	7.55%
$\text{P}_2\text{O}_5$	3.52 „ (freie Phosphorsäure)	$\text{P}_2\text{O}_5$	3.85 „

Theoretisch werden 12.5% Monocalciumphosphat zersetzt; es wurden 13.54% gefunden.



	Berechnet:		Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	3.37%		3.77%
$\text{P}_2\text{O}_5$ (freie Phosphorsäure)	1.76 „		2.06 „
Zersetztes Monocalciumphosphat	6.25 „		6.30 „

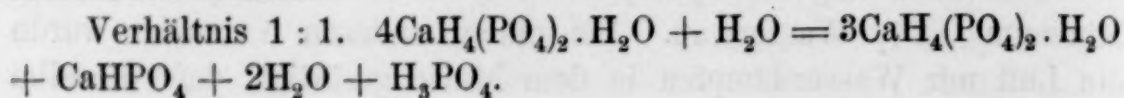


	Berechnet:		Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	1.68%		1.54%
$\text{P}_2\text{O}_5$ (freie Phosphorsäure)	0.87 „		0.91 „
Zersetztes Monocalciumphosphat	3.13 „		2.30 „

Die Zersetzung folgt in dieser Reihe weiter; wohl findet man je weiter, desto weniger Dicalciumphosphat als sich wirklich bildet. Die Ursache liegt darin, daß das Dicalciumphosphat ein wenig in Wasser löslich ist. Deshalb liefert auch die sämtliche Phosphorsäure höhere Resultate, als der Theorie entsprechen, und man findet wohl auch weniger zersetztes Monocalciumphosphat, wie es aus vorliegendem Beispiele folgt:

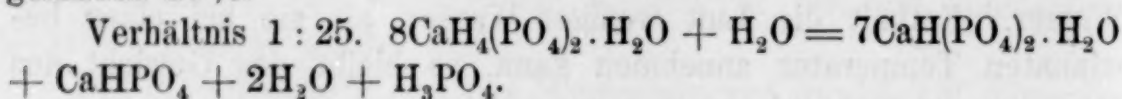
sich je nach verschiedener Menge von wirksamen Molekülen, und zwar durch den Einfluß der Materie. Die Attraktion der Moleküle hängt von der Menge des Monocalciumphosphates im Wasser ab. Die Löslichkeit nimmt zu, wie die Molekularattraktion abnimmt.

Die Reaktion läuft nach den durchgeführten Analysen in verschiedenen Reihen.



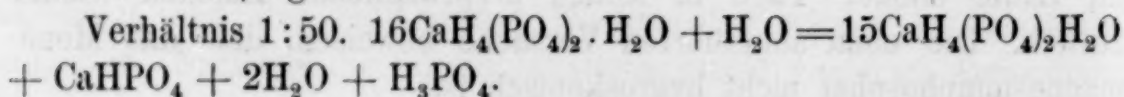
	Berechnet:		Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	13.49%	$\text{CaHPO}_4$	14.5%
$\text{P}_2\text{O}_5$	7.04 „ (freie Phosphorsäure)	$\text{P}_2\text{O}_5$	7.51 „

Nach der Theorie werden 25% Monocalciumphosphat zersetzt, gefunden 26%.

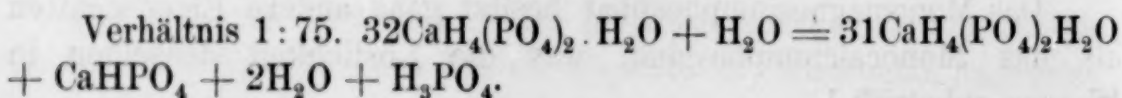


	Berechnet:		Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	6.74%	$\text{CaHPO}_4$	7.55%
$\text{P}_2\text{O}_5$	3.52 „ (freie Phosphorsäure)	$\text{P}_2\text{O}_5$	3.85 „

Theoretisch werden 12.5% Monocalciumphosphat zersetzt; es wurden 13.54% gefunden.

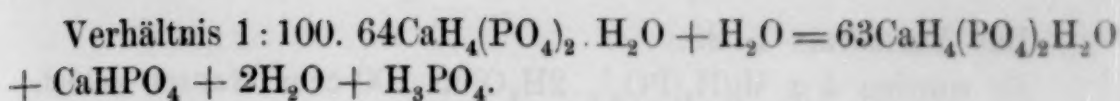


	Berechnet:		Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	3.37%		3.77%
$\text{P}_2\text{O}_5$ (freie Phosphorsäure)	1.76 „		2.06 „
Zersetztes Monocalciumphosphat	6.25 „		6.30 „

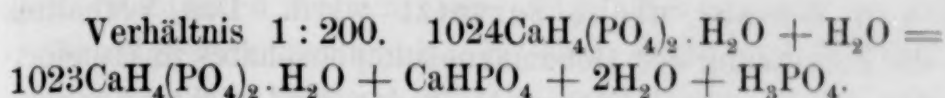


	Berechnet:		Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	1.68%		1.54%
$\text{P}_2\text{O}_5$ (freie Phosphorsäure)	0.87 „		0.91 „
Zersetztes Monocalciumphosphat	3.13 „		2.30 „

Die Zersetzung folgt in dieser Reihe weiter; wohl findet man je weiter, desto weniger Dicalciumphosphat als sich wirklich bildet. Die Ursache liegt darin, daß das Dicalciumphosphat ein wenig in Wasser löslich ist. Deshalb liefert auch die sämtliche Phosphorsäure höhere Resultate, als der Theorie entsprechen, und man findet wohl auch weniger zersetztes Monocalciumphosphat, wie es aus vorliegendem Beispiele folgt:



	Berechnet:	Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	0.83%	0.70%
$\text{P}_2\text{O}_5$ (freie Phosphorsäure)	0.43 „	0.50 „
Zersetztes Monocalciumphosphat	1.57 „	0.95 „



	Berechnet:	Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	0.05%	Die Lösung wurde vollständig
$\text{P}_2\text{O}_5$ (freie Phosphorsäure)	0.021 „	klar.
Zersetztes Monocalciumphosphat	0.10 „	Keine Reaktion mehr.

Theoretisch wird bei dem Verhältnisse 1 : 200 noch 0.1% Monocalciumphosphat zersetzt, eine Menge, zu deren Bestimmung unsere analytischen Methoden nicht ausreichen.

Wenn man das eben besprochene graphisch abbildet, so stellt in einem Quadratnetze die Ordinate Löslichkeitsverhältnisse und die Abscisse den gefundenen Procentgehalt des löslichen Monocalciumphosphates vor. In solcher Abbildung sieht man, daß die Löslichkeitskurve am Anfang sich gegen die Abscisse bauchig bildet, dann verwandelt sie sich in eine Asymptote und endlich vereinigt sie sich mit der Axe.

Treten wir nun zu einer näheren Untersuchung des Monomagnesiumphosphates.

Verhältnis 1 : 1. Es wurden 20 g Monomagnesiumphosphat in 20 ccm Wasser gelöst. Nach halbstündigem Schütteln trübte sich die Lösung sehr schwach.

Das Filtrat wurde zu 200 ccm verdünnt, und die Analyse ergab:

Freie Phosphorsäure	Spuren
Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$	55.49%
MgO	15.24 „

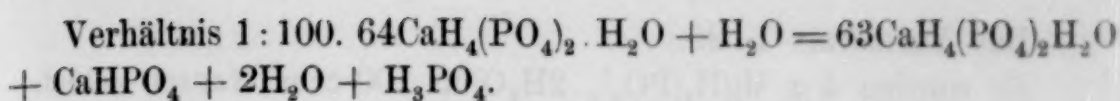
Das Verhältnis 1 : 10.

10 g  $\text{MgH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden zu 100 ccm Wasser gesetzt.

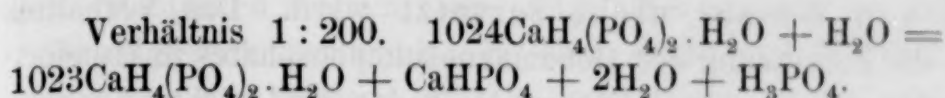
Die Lösung blieb nach zweistündigem Schütteln klar.

Freie Phosphorsäure habe ich in der Lösung nicht mehr konstatiert.

Gefunden:	$\text{P}_2\text{O}_5 = 55.68\%$
	MgO = 15.52 „



	Berechnet:	Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	0.83%	0.70%
$\text{P}_2\text{O}_5$ (freie Phosphorsäure)	0.43 „	0.50 „
Zersetztes Monocalciumphosphat	1.57 „	0.95 „



	Berechnet:	Gefunden:
$\text{CaHPO}_4$	0.05%	Die Lösung wurde vollständig klar.
$\text{P}_2\text{O}_5$ (freie Phosphorsäure)	0.021 „	Keine Reaktion mehr.
Zersetztes Monocalciumphosphat	0.10 „	

Theoretisch wird bei dem Verhältnisse 1 : 200 noch 0.1% Monocalciumphosphat zersetzt, eine Menge, zu deren Bestimmung unsere analytischen Methoden nicht ausreichen.

Wenn man das eben besprochene graphisch abbildet, so stellt in einem Quadratnetze die Ordinate Löslichkeitsverhältnisse und die Abscisse den gefundenen Procentgehalt des löslichen Monocalciumphosphates vor. In solcher Abbildung sieht man, daß die Löslichkeitskurve am Anfang sich gegen die Abscisse bauchig bildet, dann verwandelt sie sich in eine Asymptote und endlich vereinigt sie sich mit der Axe.

Treten wir nun zu einer näheren Untersuchung des Monomagnesiumphosphates.

Verhältnis 1 : 1. Es wurden 20 g Monomagnesiumphosphat in 20 ccm Wasser gelöst. Nach halbstündigem Schütteln trübte sich die Lösung sehr schwach.

Das Filtrat wurde zu 200 ccm verdünnt, und die Analyse ergab:

Freie Phosphorsäure	Spuren
Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$	55.49%
MgO	15.24 „

Das Verhältnis 1 : 10.

10 g  $\text{MgH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden zu 100 ccm Wasser gesetzt.

Die Lösung blieb nach zweistündigem Schütteln klar.

Freie Phosphorsäure habe ich in der Lösung nicht mehr konstatiert.

Gefunden:	$\text{P}_2\text{O}_5 = 55.68\%$
	$\text{MgO} = 15.52 „$

Das Verhältnis 1 : 25.

Es wurden 4 g  $\text{MgH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm Wasser gelöst.  
Die Lösung war vollständig klar. Die Analyse ergab:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 55.84\%$$

$$\text{MgO} = 15.51 \text{ „}$$

Aus dem oben Beschriebenen folgt, daß das Monomagnesiumphosphat von Wasser nicht zersetzt wird. Das Verhältnis 1 : 1 zeigt die Zersetzung des Monomagnesiumphosphates in Hundertstel Procenten. Unsere analytischen Methoden sind nicht so genau, daß wir diese Zersetzung noch beweisen können.

Das Verhältnis 1 : 25.

Es wurden 4 g  $\text{MgH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm Wasser gelöst.  
Die Lösung war vollständig klar. Die Analyse ergab:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 55.84\%$$

$$\text{MgO} = 15.51 \, ,$$

Aus dem oben Beschriebenen folgt, daß das Monomagnesiumphosphat von Wasser nicht zersetzt wird. Das Verhältnis 1 : 1 zeigt die Zersetzung des Monomagnesiumphosphates in Hundertstel Procenten. Unsere analytischen Methoden sind nicht so genau, daß wir diese Zersetzung noch beweisen können.

## Eine neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure.

Von

A. ROSENHEIM und C. FRIEDHEIM.

Die Trennung der Vanadinsäure von den neben ihr in den sog. komplexen Salzen sich findenden Säuren ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden: So sind Arsen und Molybdän nach der Reduktion der Lösung mittels schwefliger Säure zunächst durch Schwefelwasserstoff zu entfernen und dann behufs Trennung von den Basen nach Oxydation des Filtrates durch Salpetersäure die Vanadinsäure als Quecksilberoxydulsalz abzuscheiden.<sup>1</sup> Bei Gegenwart von Wolframsäure muß man das Gemenge der Quecksilbersalze beider Säuren in rauchender Salzsäure lösen und nach Abscheidung der Wolframsäure durch Wasser und Fällung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff die Vanadinsäure durch Eindampfen des Filtrates bestimmen.<sup>2</sup> Deswegen zieht man es vielfach vor, in einem Teile der Substanz die Gesamtsumme der Säuren durch Glühen der Quecksilberoxydulsalze unter Zusatz von Natriumwolframat,<sup>3</sup> in einem anderen die Vanadinsäure maßanalytisch zu bestimmen, wofür zwei Methoden in Betracht kommen: Reduktion der Verbindung mittels schwefliger Säure in schwefelsaurer Lösung und Oxydation des gebildeten Vanadyls durch Kaliumpermanganat,<sup>4</sup> oder Destillation derselben mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumbromid, Auffangen des infolge der Reduktion zu Vanadyl gebildeten Halogens in Kaliumjodid und Titration mittelst Natriumthiosulfat.<sup>5</sup>

Man muß leider zu diesen Differenzbestimmungen greifen, wenn, wie z. B. bei den phosphorsäure- und vanadinsäurehaltigen Verbindungen, eine direkte Abscheidung der Vanadinsäure in wägbarer Form unmöglich ist; im übrigen ist die Anwendung der Permanganatmethode eine beschränkte. Bei Gegenwart von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_5$ , die ja durch schweflige Säure auch reduziert werden, ist sie gänzlich ausgeschlossen, und neben Wolframsäure ist die Erkennung des Endpunktes der Titration, wie früher gezeigt,<sup>6</sup> ungemein erschwert.

<sup>1</sup> SCHMITZ-DUMONT, *Dissertation* Berlin (1891) LIEBERT dto.

<sup>2</sup> FRIEDHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 353.

<sup>3</sup> WOLCOT GIBBS, *Am. chem. Journ.* **3**, 318.

<sup>4</sup> ROSCOE, *Lieb. Ann.*, Suppl., **6**, 102, MANASSE *ibid.* 240, 57.

<sup>5</sup> HOLVERSCHEIDT, *Dissertation* Berlin (1890).

<sup>6</sup> ROSENHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1**, 23, 3208.

## Eine neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure.

Von

A. ROSENHEIM und C. FRIEDHEIM.

Die Trennung der Vanadinsäure von den neben ihr in den sog. komplexen Salzen sich findenden Säuren ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden: So sind Arsen und Molybdän nach der Reduktion der Lösung mittels schwefliger Säure zunächst durch Schwefelwasserstoff zu entfernen und dann behufs Trennung von den Basen nach Oxydation des Filtrates durch Salpetersäure die Vanadinsäure als Quecksilberoxydulsalz abzuscheiden.<sup>1</sup> Bei Gegenwart von Wolframsäure muß man das Gemenge der Quecksilbersalze beider Säuren in rauchender Salzsäure lösen und nach Abscheidung der Wolframsäure durch Wasser und Fällung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff die Vanadinsäure durch Eindampfen des Filtrates bestimmen.<sup>2</sup> Deswegen zieht man es vielfach vor, in einem Teile der Substanz die Gesamtsumme der Säuren durch Glühen der Quecksilberoxydulsalze unter Zusatz von Natriumwolframat,<sup>3</sup> in einem anderen die Vanadinsäure maßanalytisch zu bestimmen, wofür zwei Methoden in Betracht kommen: Reduktion der Verbindung mittels schwefliger Säure in schwefelsaurer Lösung und Oxydation des gebildeten Vanadyls durch Kaliumpermanganat,<sup>4</sup> oder Destillation derselben mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumbromid, Auffangen des infolge der Reduktion zu Vanadyl gebildeten Halogens in Kaliumjodid und Titration mittelst Natriumthiosulfat.<sup>5</sup>

Man muß leider zu diesen Differenzbestimmungen greifen, wenn, wie z. B. bei den phosphorsäure- und vanadinsäurehaltigen Verbindungen, eine direkte Abscheidung der Vanadinsäure in wägbarer Form unmöglich ist; im übrigen ist die Anwendung der Permanganatmethode eine beschränkte. Bei Gegenwart von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_5$ , die ja durch schweflige Säure auch reduziert werden, ist sie gänzlich ausgeschlossen, und neben Wolframsäure ist die Erkennung des Endpunktes der Titration, wie früher gezeigt,<sup>6</sup> ungemein erschwert.

<sup>1</sup> SCHMITZ-DUMONT, *Dissertation* Berlin (1891) LIEBERT dto.

<sup>2</sup> FRIEDHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 353.

<sup>3</sup> WOLCOT GIBBS, *Am. chem. Journ.* **3**, 318.

<sup>4</sup> ROSCOE, *Lieb. Ann., Suppl.*, **6**, 102, MANASSE *ibid.* 240, 57.

<sup>5</sup> HOLVERSCHEIDT, *Dissertation* Berlin (1890).

<sup>6</sup> ROSENHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1**, 23, 3208.

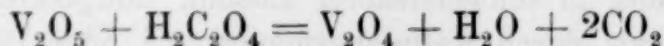
Bequemer gestaltet sich die Destillationsmethode, leidet aber neben der Veränderlichkeit der Thiosulfatlösung an dem großen Nachteil, daß infolge des Zusatzes von Kaliumbromid in derselben Substanzmenge eine Bestimmung des Alkalis ausgeschlossen erscheint.

In den Fällen, wo eine gewichtsanalytische Bestimmung der Vanadinsäure unmöglich ist, vermeidet die im folgenden erörterte indirekte Methode, die jede Titration umgeht, obige Übelstände:

Die Vanadinsäure oder das Vanadat wird in schwefelsaurer Lösung durch Oxalsäure zu Vanadyl reduziert und die entwickelte Kohlensäure gewogen. Diese Methode schließt sich also an die von FBESENIUS und WILL<sup>1</sup> zur Wertbestimmung des Braunsteins und die von VOHL zur Bestimmung von Chromsäure<sup>2</sup> vorgeschlagene an.

Schon BERZELIUS erwähnt,<sup>3</sup> daß Oxalsäure Vanadinsäure zersetze, wobei die gelbe Lösung durch Grün in Blau übergeht,<sup>4</sup> und gleichlautende Angaben sind in die Lehr- und Handbücher übergegangen, aber — soweit wir ermitteln konnten — ist nirgends bewiesen, daß die Reduktion hierbei in der That bis zum Vanadyl geht, vielmehr scheint man dies nur aus der blauen Farbe der Lösung gefolgert zu haben, was umsoweniger statthaft ist, da auch das Vanadinoxidul in schwefelsaurer Lösung einen lavendelblauen Farbton zeigt.

Um zu entscheiden, ob die Reaktion in der That im Sinne der Gleichung



verläuft, wurde eine bestimmte Menge reinen Ammonvanadats,<sup>5</sup> dessen Gehalt an Vanadinsäure vor jedem Versuche durch Glühen ermittelt wurde, durch eine Mischung gleicher Volumteile kalt gesättigter Oxalsäure und zehnprocentiger Schwefelsäure zuerst unter gelindem Erwärmen, darauf unter Kochen zersetzt und die entbundene Kohlensäure im Kaliapparat absorbiert. Als Zersetzungsapparat diente der in ROSE-FINKENER'S Handbuch zuerst beschriebene,<sup>6</sup> jüngst von FINKENER vervollkommnete,<sup>7</sup> der, leider zu wenig bekannt, alle

<sup>1</sup> FBESENIUS, *Quant. Anal.* **2**, 350.

<sup>2</sup> *ibidem* **1**, 381.

<sup>3</sup> *Lehrbuch*, 5. Aufl. **3**, 1059.

<sup>4</sup> Vergl. auch HALBERSTADT, „Neue Trennungsmethode der Vanadinsäure von Metallen mittelst oxalsauren Ammons, *Zeitschr. analyt. Chem.* **22**, 1.

<sup>5</sup> Über die Darstellung s. b. ROSCOE, HOLVERSCHEIDT l. c., ferner PETERSEN, *Journ. pr. Chem.* **40**, 293.

<sup>6</sup> **2**, 786.

<sup>7</sup> *Mitteil. a. d. Kgl. techn. Versuchsanstalten* **7**, 156.

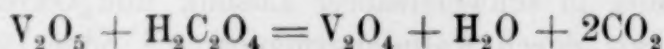
Bequemer gestaltet sich die Destillationsmethode, leidet aber neben der Veränderlichkeit der Thiosulfatlösung an dem großen Nachteil, daß infolge des Zusatzes von Kaliumbromid in derselben Substanzmenge eine Bestimmung des Alkalis ausgeschlossen erscheint.

In den Fällen, wo eine gewichtsanalytische Bestimmung der Vanadinsäure unmöglich ist, vermeidet die im folgenden erörterte indirekte Methode, die jede Titration umgeht, obige Übelstände:

Die Vanadinsäure oder das Vanadat wird in schwefelsaurer Lösung durch Oxalsäure zu Vanadyl reduziert und die entwickelte Kohlensäure gewogen. Diese Methode schließt sich also an die von FBESENIUS und WILL<sup>1</sup> zur Wertbestimmung des Braunsteins und die von VOHL zur Bestimmung von Chromsäure<sup>2</sup> vorgeschlagene an.

Schon BERZELIUS erwähnt,<sup>3</sup> daß Oxalsäure Vanadinsäure zersetze, wobei die gelbe Lösung durch Grün in Blau übergeht,<sup>4</sup> und gleichlautende Angaben sind in die Lehr- und Handbücher übergegangen, aber — soweit wir ermitteln konnten — ist nirgends bewiesen, daß die Reduktion hierbei in der That bis zum Vanadyl geht, vielmehr scheint man dies nur aus der blauen Farbe der Lösung gefolgert zu haben, was umsoweniger statthaft ist, da auch das Vanadinoxidul in schwefelsaurer Lösung einen lavendelblauen Farbton zeigt.

Um zu entscheiden, ob die Reaktion in der That im Sinne der Gleichung



verläuft, wurde eine bestimmte Menge reinen Ammonvanadats,<sup>5</sup> dessen Gehalt an Vanadinsäure vor jedem Versuche durch Glühen ermittelt wurde, durch eine Mischung gleicher Volumteile kalt gesättigter Oxalsäure und zehnprocentiger Schwefelsäure zuerst unter gelindem Erwärmen, darauf unter Kochen zersetzt und die entbundene Kohlensäure im Kaliapparat absorbiert. Als Zersetzungsapparat diente der in ROSE-FINKENER'S Handbuch zuerst beschriebene,<sup>6</sup> jüngst von FINKENER vervollkommnete,<sup>7</sup> der, leider zu wenig bekannt, alle

<sup>1</sup> FBESENIUS, *Quant. Anal.* **2**, 350.

<sup>2</sup> ibidem **1**, 381.

<sup>3</sup> *Lehrbuch*, 5. Aufl. **3**, 1059.

<sup>4</sup> Vergl. auch HALBERSTADT, „Neue Trennungsmethode der Vanadinsäure von Metallen mittelst oxalsauren Ammons, *Zeitschr. analyt. Chem.* **22**, 1.

<sup>5</sup> Über die Darstellung s. b. ROSCOE, HOLVERSCHEIDT l. c., ferner PETERSEN, *Journ. pr. Chem.* **40**, 293.

<sup>6</sup> **2**, 786.

<sup>7</sup> *Mitteil. a. d. Kgl. techn. Versuchsanstalten* **7**, 156.

sonstigen Apparate durch seine Vorzüge weit in Schatten stellt. Derselbe wurde auch zur Analyse der übrigen Verbindungen verwendet.

Nach obiger Gleichung müssen 182.4 Gewichtsteile Vanadinsäure ( $V = 51.2$ , Mittel der Werte von Roscoe [ $O = 16$ ]) 88 Gewichtsteile Kohlensäure oder  $100 V_2O_5 : 48.246 CO_2$  entwickeln. Die folgenden Versuche beweisen, daß dies der Fall, somit obige Gleichung richtig und die bisherige Annahme begründet ist.

	Angewendetes Ammonvanadat	Darin enthaltene $V_2O_5$	Gefundene $CO_2$ :	Also auf 100 Teile:
1.	0.4234	0.32796	0.1582	48.238
2.	0.3456	0.26677	0.1287	48.244
3.	0.3922	0.30274	0.1460	48.227

Im Mittel werden also auf 100  $V_2O_5$  entwickelt 48.236  $CO_2$ , also verhält sich

$$V_2O_5 : CO_2 = \frac{100}{182.4} : \frac{48.236}{44} = 0.5482 : 1.0960 = 1 : 2$$

### I. Vanadinsäurebestimmung in Vanadaten.

Bei Alkali vanadaten läßt sich Wasser und Säure in derselben Probe bestimmen. Der Glührückstand wird mit Wasser ev. unter Zuhülfenahme verdünnter Schwefelsäure gelöst, in den Zersetzungsapparat gespült und darauf mittelst Oxalsäure die Kohlensäure freigemacht.

#### 1. Ammonvanadat.

	Angew. Menge	Gefundene $CO_2$	Durch Glühen ermittelter $V_2O_5$ -gehalt	Aus der gefundenen $CO_2$ berechnet	Differenz
1.	0.4234	0.1582	77.46	77.45	—0.01
2.	0.3456	0.1287	77.19	77.18	—0.01
3.	0.3922	0.1460	77.19	77.16	—0.03
4.	0.9340	0.3474	77.19	77.10	—0.09
5.	0.7162	0.2663	77.19	77.07	—0.12
6.	0.4198	0.1562	77.19	77.12	—0.07

#### 2. Fünfdrittel vanadinsaures Kali<sup>1</sup> $K_3V_5O_{14} + 5aq.$

Angewendet	Gefundene $CO_2$	$V_2O_5$ -gehalt	Aus der gef. $CO_2$ berechnet	Differenz
0.6484	0.2070	nach der Formel berechnet 66.38	66.17	—0.04
0.4646	0.1482	durch $KMnO_4$ gefunden von RADAU: 66.18 durch $HCl$ und $KBr$ von uns: 66.21	66.12	—0.09

<sup>1</sup> RADAU, *Lieb. Ann.* **221**, 120.

sonstigen Apparate durch seine Vorzüge weit in Schatten stellt. Derselbe wurde auch zur Analyse der übrigen Verbindungen verwendet.

Nach obiger Gleichung müssen 182.4 Gewichtsteile Vanadinsäure ( $V = 51.2$ , Mittel der Werte von Roscoe [ $O = 16$ ]) 88 Gewichtsteile Kohlensäure oder  $100 V_2O_5 : 48.246 CO_2$  entwickeln. Die folgenden Versuche beweisen, daß dies der Fall, somit obige Gleichung richtig und die bisherige Annahme begründet ist.

	Angewendetes Ammonvanadat	Darin enthaltene $V_2O_5$	Gefundene $CO_2$ :	Also auf 100 Teile:
1.	0.4234	0.32796	0.1582	48.238
2.	0.3456	0.26677	0.1287	48.244
3.	0.3922	0.30274	0.1460	48.227

Im Mittel werden also auf 100  $V_2O_5$  entwickelt 48.236  $CO_2$ , also verhält sich

$$V_2O_5 : CO_2 = \frac{100}{182.4} : \frac{48.236}{44} = 0.5482 : 1.0960 = 1 : 2$$

### I. Vanadinsäurebestimmung in Vanadaten.

Bei Alkali vanadaten läßt sich Wasser und Säure in derselben Probe bestimmen. Der Glührückstand wird mit Wasser ev. unter Zuhilfenahme verdünnter Schwefelsäure gelöst, in den Zersetzungsapparat gespült und darauf mittelst Oxalsäure die Kohlensäure freigemacht.

#### 1. Ammonvanadat.

	Angew. Menge	Gefundene $CO_2$	Durch Glühen ermittelter $V_2O_5$ -gehalt	Aus der gefundenen $CO_2$ berechnet	Differenz
1.	0.4234	0.1582	77.46	77.45	—0.01
2.	0.3456	0.1287	77.19	77.18	—0.01
3.	0.3922	0.1460	77.19	77.16	—0.03
4.	0.9340	0.3474	77.19	77.10	—0.09
5.	0.7162	0.2663	77.19	77.07	—0.12
6.	0.4198	0.1562	77.19	77.12	—0.07

#### 2. Fünfdrittel vanadinsaures Kali<sup>1</sup> $K_3V_5O_{14} + 5aq.$

Angewendet	Gefundene $CO_2$	$V_2O_5$ -gehalt	Aus der gef. $CO_2$ berechnet	Differenz
0.6484	0.2070	nach der Formel berechnet 66.38	66.17	—0.04
0.4646	0.1482	durch $KMnO_4$ gefunden von RADAU: 66.18 durch $HCl$ und $KBr$ von uns: 66.21	66.12	—0.09

<sup>1</sup> RADAU, *Lieb. Ann.* **221**, 120.

## II. Vanadinsäure neben Phosphorsäure.

Fügte man vor Zusatz der Oxalsäure und Schwefelsäure verdünnte Phosphorsäure zur Lösung, so wurde das Resultat obiger Versuche nicht geändert; die Methode war also auch für die Untersuchung der Vanadiumphosphate anwendbar.

Es ergaben 0.2893 g Vanadiumphosphat 0.0597 g  $\text{CO}_2$ , also 42.77%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , statt, wie durch Destillation mit HCl und KBr ermittelt, 42.84% und 0.3532 eines Vanadiumammoniumphosphats<sup>1</sup> 0.0714 g  $\text{CO}_2$  d. h. 41.84%  $\text{V}_2\text{O}_5$  statt 41.91% durch HCl und KBr ermittelt.

## III. Vanadinsäure und Wolframsäure.

Verdünnte Oxalsäure wirkt ebenso wenig auf eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Wolframiaten ein und läßt die Farbe der gefällten Säure rein gelb, wie auf eine solche, die behufs Vermeidung des Ausfallens der Wolframsäure mit Phosphorsäure angesäuert ist. Letztere Vorsichtsmaßregel, die, um ein ruhiges Kochen zu ermöglichen, bei den Bestimmungen nötig sein würde, erwies sich als überflüssig, da bei nicht zu viel Schwefelsäure Oxalsäure in Wolframiaten keine Fällung hervorbringt.<sup>2</sup> Hierbei entstehen anscheinend stabile Verbindungen, deren Untersuchung in Angriff genommen ist.

0.6242 g  $\text{6Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 42\text{aq}$  parawolframtrivanadinsaures Natron »—« ergaben 0.0367 g  $\text{CO}_2$ , d. h. 12.17%  $\text{V}_2\text{O}_5$  statt der berechneten 12.27% und der gewichtsanalytisch gefundenen 12.21%.<sup>3</sup>

0.6193 g triwolframsesquivanadinsaures Natron  $5\text{Na}_2\text{O}, 6\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 42\text{aq}$  ergaben 0.0551 g  $\text{CO}_2$ , also 18.44%  $\text{V}_2\text{O}_5$  statt der berechneten 18.51%.<sup>4</sup>

## IV. Vanadinsäure und Molybdänsäure.

Wie oben auseinandergesetzt, ist die Untersuchung der Vanadiummolybdate mit Schwierigkeiten verbunden, da eine Titration derselben durch  $\text{KMnO}_4$  unmöglich ist. Molybdate werden durch Oxalsäure nicht reduziert, daher ist die Bestimmung der Vanadinsäure nach unserer Methode möglich. Außerdem läßt sich die HOLVERSCHEIDTSche Methode auch hier gut anwenden.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 1531.

<sup>2</sup> ROSCOE-FINKENER, *Handbuch* **2**, 509.

<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 1508.

<sup>4</sup> ibidem **23**, 1527.

## II. Vanadinsäure neben Phosphorsäure.

Fügte man vor Zusatz der Oxalsäure und Schwefelsäure verdünnte Phosphorsäure zur Lösung, so wurde das Resultat obiger Versuche nicht geändert; die Methode war also auch für die Untersuchung der Vanadiumphosphate anwendbar.

Es ergaben 0.2893 g Vanadiumphosphat 0.0597 g  $\text{CO}_2$ , also 42.77%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , statt, wie durch Destillation mit HCl und KBr ermittelt, 42.84% und 0.3532 eines Vanadiumammoniumphosphats<sup>1</sup> 0.0714 g  $\text{CO}_2$  d. h. 41.84%  $\text{V}_2\text{O}_5$  statt 41.91% durch HCl und KBr ermittelt.

## III. Vanadinsäure und Wolframsäure.

Verdünnte Oxalsäure wirkt ebenso wenig auf eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Wolframiaten ein und läßt die Farbe der gefällten Säure rein gelb, wie auf eine solche, die behufs Vermeidung des Ausfallens der Wolframsäure mit Phosphorsäure angesäuert ist. Letztere Vorsichtsmaßregel, die, um ein ruhiges Kochen zu ermöglichen, bei den Bestimmungen nötig sein würde, erwies sich als überflüssig, da bei nicht zu viel Schwefelsäure Oxalsäure in Wolframiaten keine Fällung hervorbringt.<sup>2</sup> Hierbei entstehen anscheinend stabile Verbindungen, deren Untersuchung in Angriff genommen ist.

0.6242 g  $\text{6Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 42\text{aq}$  parawolframtrivanadinsaures Natron »—« ergaben 0.0367 g  $\text{CO}_2$ , d. h. 12.17%  $\text{V}_2\text{O}_5$  statt der berechneten 12.27% und der gewichtsanalytisch gefundenen 12.21%.<sup>3</sup>

0.6193 g triwolframsesquivanadinsaures Natron  $5\text{Na}_2\text{O}, 6\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 42\text{aq}$  ergaben 0.0551 g  $\text{CO}_2$ , also 18.44%  $\text{V}_2\text{O}_5$  statt der berechneten 18.51%.<sup>4</sup>

## IV. Vanadinsäure und Molybdänsäure.

Wie oben auseinandergesetzt, ist die Untersuchung der Vanadiummolybdate mit Schwierigkeiten verbunden, da eine Titration derselben durch  $\text{KMnO}_4$  unmöglich ist. Molybdate werden durch Oxalsäure nicht reduziert, daher ist die Bestimmung der Vanadinsäure nach unserer Methode möglich. Außerdem läßt sich die HOLVERSCHEIDTSche Methode auch hier gut anwenden.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 1531.

<sup>2</sup> ROSCOE-FINKENER, *Handbuch* **2**, 509.

<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 1508.

<sup>4</sup> ibidem **23**, 1527.

Angewendet wurde ein bisher nicht beschriebenes dimolybdän-divanadinsaures Ammoniumsalz  $3[(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{MO}_3] + 2[(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5] + 18\text{aq}$ , welches sich neben  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{MO}_3 + 11\text{aq}$  bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf Ammoniumvanadat in warmer Lösung bildet. (Gefundener  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch Destillation. Gehalt 33.37%. Berechnet 33.50%).

Angew. Subst. in g	Gef. $\text{CO}_2$ in g	$\text{V}_2\text{O}_5$ in %	Diff.
0.6391	0.1026	33.27	—0.10
0.5144	0.0826	33.28	—0.09
0.5329	0.0858	33.37	0
1.0606	0.1704	33.30	—0.07

Der durch die vorstehenden Versuche bewiesenen Zuverlässigkeit der Methode gesellt sich als ein wesentlicher Vorteil vor der die gleiche allgemeine Anwendbarkeit besitzenden HOLVERSCHEIDTSchen Destillationsmethode mittels  $\text{HCl}$  und  $\text{KBr}$  der Umstand hinzu, daß sie die Bestimmung der Basis in derselben Probe gestattet. Nach dem Eindampfen zur Schwefelsäurekonsistenz behufs Zerstörung der Oxalsäure, ev. Oxydation durch Salpetersäure und Neutralisation mit Ammoniak werden die Säuren durch Quecksilberoxydulnitrat entfernt und die Basis im Filtrat bestimmt.

*Wissenschaftl. chem. Laboratorium Berlin N.*

Angewendet wurde ein bisher nicht beschriebenes dimolybdän-divanadinsaures Ammoniumsalz  $3[(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{MO}_3] + 2[(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5] + 18\text{aq}$ , welches sich neben  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{MO}_3 + 11\text{aq}$  bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf Ammoniumvanadat in warmer Lösung bildet. (Gefundener  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch Destillation. Gehalt 33.37%. Berechnet 33.50%).

Angew. Subst. in g	Gef. $\text{CO}_2$ in g	$\text{V}_2\text{O}_5$ in %	Diff.
0.6391	0.1026	33.27	—0.10
0.5144	0.0826	33.28	—0.09
0.5329	0.0858	33.37	0
1.0606	0.1704	33.30	—0.07

Der durch die vorstehenden Versuche bewiesenen Zuverlässigkeit der Methode gesellt sich als ein wesentlicher Vorteil vor der die gleiche allgemeine Anwendbarkeit besitzenden HOLVERSCHEIDTSchen Destillationsmethode mittels  $\text{HCl}$  und  $\text{KBr}$  der Umstand hinzu, daß sie die Bestimmung der Basis in derselben Probe gestattet. Nach dem Eindampfen zur Schwefelsäurekonsistenz behufs Zerstörung der Oxalsäure, ev. Oxydation durch Salpetersäure und Neutralisation mit Ammoniak werden die Säuren durch Quecksilberoxydulnitrat entfernt und die Basis im Filtrat bestimmt.

*Wissenschaftl. chem. Laboratorium Berlin N.*

## Ein Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung des Phänomens von Kohlenstaub-Explosionen.

Von

T. E. THORPE.<sup>1</sup>

Mit einer Figur im Text.

Dafs der Staub, welcher bei den Operationen der Kohlegewinnung nebenher gebildet wird, und welcher sich deshalb in gröfserer oder geringerer Menge in allen Kohlengruben vorfinden mufs, unter gewissen Bedingungen eine Kohlengrubenexplosion hervorrufen oder verstärken kann, wird jetzt sehr allgemein angenommen. Es sind jedoch nicht alle Bergfachleute einig, welche Rolle der Staub bei der Explosion spielt. Einige Bergwerks-Ingenieure und Kohlengruben-Direktoren sind geneigt, seine Wirkung als völlig sekundär zu betrachten; sie glauben, dafs nur in Gegenwart schlagender Wetter der Kohlenstaub durch irgend einen der Bestandteile, welche eventuell eine Explosion einleiten, entzündet werden kann, und dafs selbst nach der Entzündung seine explosive Verbrennung rasch gehemmt wird, wenn die Mitwirkung schlagender Wetter aufhört. Allerdings wird jetzt von allen Seiten zugegeben, dafs Luft, welche nur eine so geringe Beimengung schlagender Wetter enthält, dafs sie nicht explosiv ist, explosiv werden kann, wenn sie mit Kohlenstaub, der genügend fein verteilt ist und eine genügend grofse Menge an brennbarer Materie enthält, gemischt ist. Immerhin sind auch manche Ingenieure und Bergwerks-Inspektoren von grossem Geschick und grofser Erfahrungheit der Meinung, dafs Kohlenstaub allein, das heifst bei völliger Abwesenheit schlagender Wetter, Anlafs zu heftigen Explosionen geben kann. In der That ist es sehr schwer, dem Material zu widerstehen, welches zum Beweise dieser Ansicht von HERRN WILLIAM GALLOWAY, den Herren ATKINSON und anderen in so reichlicher Menge gebracht worden ist. Es ist dieses eine Ansicht, welche eine auf den ersten Blick ersichtliche Stütze erlangt durch die Explosionen, die, wie bekannt geworden, in Mehlmühlen vorkommen, in denen, wie in den wohlbekannten Fällen der Annapolis-Mühlen in Amerika und der Tradeston-Mühle bei Glasgow, Funken aus den Steinen den feinen Mehlstaub entzündet haben, infolgedessen die Gebäude zusammengestürzt sind.

---

<sup>1</sup> Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von HERMANN MORAHT.

## Ein Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung des Phänomens von Kohlenstaub-Explosionen.

Von

T. E. THORPE.<sup>1</sup>

Mit einer Figur im Text.

Dafs der Staub, welcher bei den Operationen der Kohlegewinnung nebenher gebildet wird, und welcher sich deshalb in gröfserer oder geringerer Menge in allen Kohlengruben vorfinden mufs, unter gewissen Bedingungen eine Kohlengrubenexplosion hervorrufen oder verstärken kann, wird jetzt sehr allgemein angenommen. Es sind jedoch nicht alle Bergfachleute einig, welche Rolle der Staub bei der Explosion spielt. Einige Bergwerks-Ingenieure und Kohlengruben-Direktoren sind geneigt, seine Wirkung als völlig sekundär zu betrachten; sie glauben, dafs nur in Gegenwart schlagender Wetter der Kohlenstaub durch irgend einen der Bestandteile, welche eventuell eine Explosion einleiten, entzündet werden kann, und dafs selbst nach der Entzündung seine explosive Verbrennung rasch gehemmt wird, wenn die Mitwirkung schlagender Wetter aufhört. Allerdings wird jetzt von allen Seiten zugegeben, dafs Luft, welche nur eine so geringe Beimengung schlagender Wetter enthält, dafs sie nicht explosiv ist, explosiv werden kann, wenn sie mit Kohlenstaub, der genügend fein verteilt ist und eine genügend grofse Menge an brennbarer Materie enthält, gemischt ist. Immerhin sind auch manche Ingenieure und Bergwerks-Inspektoren von grofsem Geschick und grofser Erfahrungheit der Meinung, dafs Kohlenstaub allein, das heifst bei völliger Abwesenheit schlagender Wetter, Anlaß zu heftigen Explosionen geben kann. In der That ist es sehr schwer, dem Material zu widerstehen, welches zum Beweise dieser Ansicht von HERRN WILLIAM GALLOWAY, den Herren ATKINSON und anderen in so reichlicher Menge gebracht worden ist. Es ist dieses eine Ansicht, welche eine auf den ersten Blick ersichtliche Stütze erlangt durch die Explosionen, die, wie bekannt geworden, in Mehlmühlen vorkommen, in denen, wie in den wohlbekannten Fällen der Annapolis-Mühlen in Amerika und der Tradeston-Mühle bei Glasgow, Funken aus den Steinen den feinen Mehlstaub entzündet haben, infolgedessen die Gebäude zusammengestürzt sind.

---

<sup>1</sup> Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von HERMANN MORAHT.

Eine Reihe von Kohlengruben-Explosionen vergangener Jahre sind mit ganz besonderer Sorgfalt untersucht worden, und ihre primäre Ursache und nachfolgender Verlauf sind mit fast absoluter Sicherheit ausfindig gemacht. Behält man die Bedingungen, unter denen die Katastrophen eintraten, im Auge, so erscheint es unmöglich, die Überzeugung von sich zu weisen, daß wenigstens in einigen dieser Fälle die Explosion in einer Luft ihren Anfang nahm, die absolut frei von schlagenden Wettern war, und daß sie durch Staub fortgepflanzt wurde, welcher durch Erschütterung oder Schwingung in die Luft der Gänge und Arbeitsräume des Bergwerks geschleudert war. So lange, wie Staub zugegen war oder in die Luft geschleudert werden konnte, so lange mußte die Explosionswelle sich fortsetzen und an Stärke gewinnen. In der That wächst in der bergmännischen Welt der Glaube mehr und mehr, daß die heftigen Explosionen, wie die von Abercorn, Risca, Seaham und Penygraig, welche festgestelltermassen sich durch die ganze Grube verzweigten und fast jeden Teil derselben durchdrangen, eher Kohlenstaub zuzuschreiben sind als schlagenden Wettern. Diese letztere Ursache erfordert entweder die Annahme, daß plötzlich und gleichzeitig Gasausbrüche in einem weiten Areal des Bergwerks eintraten, oder daß, wenn sonst kein anderer Grund zur Annahme solcher Ausbrüche vorliegt, ein Zustand der Ventilation vorhanden war, wie er nirgends in einer gut regulierten Grube möglich ist. Es ist außerdem bezeichnend, daß heftige Explosionen dieser Klasse selten in sehr nassen Gruben vorkommen, obwohl solche Gruben beträchtliche Mengen an schlagenden Wettern enthalten können, wie es in der That häufig der Fall ist.

Es ist längst erkannt worden, daß eine große Anzahl dieser Ereignisse in Zusammenhang mit der Anwendung eines Sprengstoffes, und ganz besonders des Schießpulvers steht, der zur Herstellung von Schächten oder zur Einrammung von Stützen oder zum Absprengen von Kohle verwandt wurde. Im Laufe eines Jahres werden eine große Anzahl von Sprengschüssen in einem Bergwerk abgefeuert und natürlich in den meisten Fällen mit unreinem Material. Doch kommt es gelegentlich vor, entweder weil das Sprengloch überfüllt ist, oder weil der Schießgrand schlecht oder die Stopfung sorglos ausgeführt ist, daß der Schuß nach außen getrieben wird und die Explosion ihre Kraft dazu leiht, den Schießgrand herauszuschleudern; hierbei tritt dann eine heftige Erschütterung in der Luft und ein lauter Knall auf. Dann schießt eine mächtige Flamme aus dem Loch,

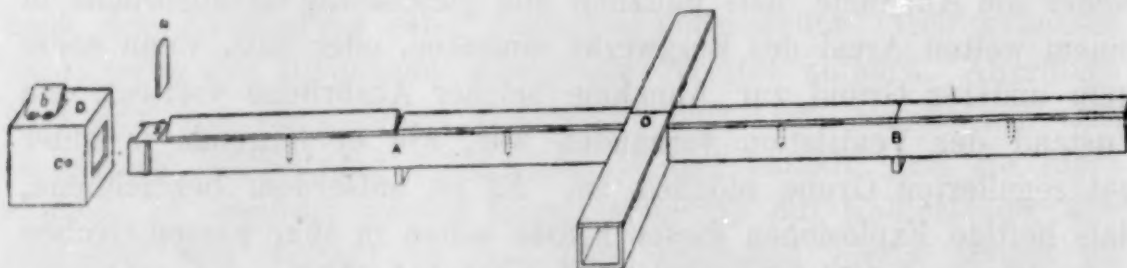
Eine Reihe von Kohlengruben-Explosionen vergangener Jahre sind mit ganz besonderer Sorgfalt untersucht worden, und ihre primäre Ursache und nachfolgender Verlauf sind mit fast absoluter Sicherheit ausfindig gemacht. Behält man die Bedingungen, unter denen die Katastrophen eintraten, im Auge, so erscheint es unmöglich, die Überzeugung von sich zu weisen, daßs wenigstens in einigen dieser Fälle die Explosion in einer Luft ihren Anfang nahm, die absolut frei von schlagenden Wettern war, und daßs sie durch Staub fortgepflanzt wurde, welcher durch Erschütterung oder Schwingung in die Luft der Gänge und Arbeitsräume des Bergwerks geschleudert war. So lange, wie Staub zugegen war oder in die Luft geschleudert werden konnte, so lange mußte die Explosionswelle sich fortsetzen und an Stärke gewinnen. In der That wächst in der bergmännischen Welt der Glaube mehr und mehr, daßs die heftigen Explosionen, wie die von Abercorn, Risca, Seaham und Penygraig, welche festgestelltermassen sich durch die ganze Grube verzweigten und fast jeden Teil derselben durchdrangen, eher Kohlenstaub zuzuschreiben sind als schlagenden Wettern. Diese letztere Ursache erfordert entweder die Annahme, daßs plötzlich und gleichzeitig Gasausbrüche in einem weiten Areal des Bergwerks eintraten, oder daßs, wenn sonst kein anderer Grund zur Annahme solcher Ausbrüche vorliegt, ein Zustand der Ventilation vorhanden war, wie er nirgends in einer gut regulierten Grube möglich ist. Es ist außerdem bezeichnend, daßs heftige Explosionen dieser Klasse selten in sehr nassen Gruben vorkommen, obwohl solche Gruben beträchtliche Mengen an schlagenden Wettern enthalten können, wie es in der That häufig der Fall ist.

Es ist längst erkannt worden, daßs eine große Anzahl dieser Ereignisse in Zusammenhang mit der Anwendung eines Sprengstoffes, und ganz besonders des Schießpulvers steht, der zur Herstellung von Schächten oder zur Einrammung von Stützen oder zum Absprengen von Kohle verwandt wurde. Im Laufe eines Jahres werden eine große Anzahl von Sprengschüssen in einem Bergwerk abgefeuert und natürlich in den meisten Fällen mit unreinem Material. Doch kommt es gelegentlich vor, entweder weil das Sprengloch überfüllt ist, oder weil der Schießgrand schlecht oder die Stopfung sorglos ausgeführt ist, daßs der Schuß nach außen getrieben wird und die Explosion ihre Kraft dazu leiht, den Schießgrand herauszuschleudern; hierbei tritt dann eine heftige Erschütterung in der Luft und ein lauter Knall auf. Dann schießt eine mächtige Flamme aus dem Loch,

besonders, wenn man Schiefspulver anwendet, und der suspendierte Staub entzündet sich und wird mit großer Raschheit verzehrt. Die heftige Bewegung der Luft jagt frischen Staub vom Boden der Decke und den Wänden auf, und dadurch wird die Flamme in Gang erhalten und dauert so lange an, als sie mit fein verteiltem brennbaren Material gespeist wird.

Ein nach außen getriebener oder überladener Schuss kann dann eine Explosion hervorrufen entweder durch Entzündung eines explosiven Gemenges von Gas und Luft, welches durch die Erschütterung eine Staubwolke aufreißt, die auf ihrem Wege mit explosiver Gewalt brennt, oder die Flamme des Schusses kann direkt den Staub ohne Hinzukommen schlagender Wetter entzünden.

Vor einigen Jahren bin ich in der Lage gewesen, das allgemeine Phänomen einer Staubexplosion meinen Zuhörern mittelst eines Apparates zu veranschaulichen, welcher nach dem Prinzip erdacht war, welches Mr. GALLOWAY in seinen Versuchen bei Shoinpid angenommen hatte, und welcher in seiner letzten Form durch beifolgende Figur dargestellt wird.

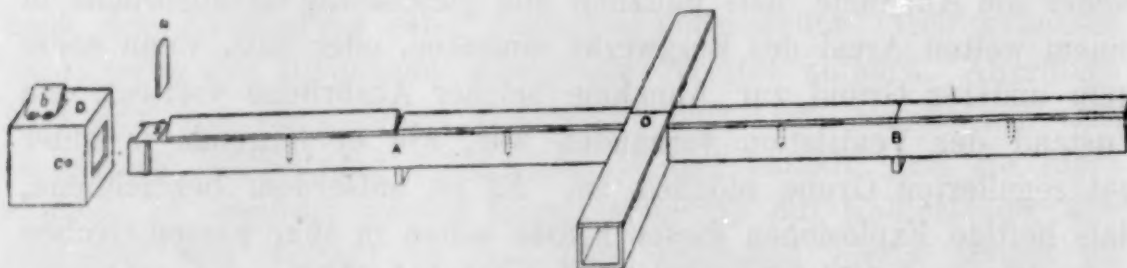


Er besteht aus einem langen engen Kasten *A* und *B*, welcher in zwei Stücken verfertigt ist, die zusammen 4 m lang sind und im äusseren Umfang 1.3 cm tief und 1.3 cm weit sind. Überall paßt der längere Kasten in die Seiten eines ähnlichen Kastens *O* von 2 m Länge hinein, welcher als Kreuzgang dient und veranschaulicht, wie die Explosion durch alle Teile der Grube wandern kann, so lange wie sie mit Staub gespeist wird. Die Kästen sind an beiden Enden offen und oben mit Deckeln versehen, die durch starke Haken und Klammern befestigt sind. Sie werden quer über der Oberfläche durch Kreuzstücke festgehalten und müssen fest aus bestem Eichenholz verfertigt und mit Schrauben verbunden sein. Am einen Ende des längeren Kastens ist ein gut passender Schließser oder Schieber *a*, welcher sich durch ein Brett *s* und in Rinnen an den Seiten bewegt. Dieses Ende des langen Kastens ist in die eine Seite des viereckigen

besonders, wenn man Schiefspulver anwendet, und der suspendierte Staub entzündet sich und wird mit großer Raschheit verzehrt. Die heftige Bewegung der Luft jagt frischen Staub vom Boden der Decke und den Wänden auf, und dadurch wird die Flamme in Gang erhalten und dauert so lange an, als sie mit fein verteiltem brennbaren Material gespeist wird.

Ein nach außen getriebener oder überladener Schuss kann dann eine Explosion hervorrufen entweder durch Entzündung eines explosiven Gemenges von Gas und Luft, welches durch die Erschütterung eine Staubwolke aufreißt, die auf ihrem Wege mit explosiver Gewalt brennt, oder die Flamme des Schusses kann direkt den Staub ohne Hinzukommen schlagender Wetter entzünden.

Vor einigen Jahren bin ich in der Lage gewesen, das allgemeine Phänomen einer Staubexplosion meinen Zuhörern mittelst eines Apparates zu veranschaulichen, welcher nach dem Prinzip erdacht war, welches Mr. GALLOWAY in seinen Versuchen bei Shoinpid angenommen hatte, und welcher in seiner letzten Form durch beifolgende Figur dargestellt wird.



Er besteht aus einem langen engen Kasten *A* und *B*, welcher in zwei Stücken verfertigt ist, die zusammen 4 m lang sind und im äusseren Umfang 1.3 cm tief und 1.3 cm weit sind. Überall paßt der längere Kasten in die Seiten eines ähnlichen Kastens *O* von 2 m Länge hinein, welcher als Kreuzgang dient und veranschaulicht, wie die Explosion durch alle Teile der Grube wandern kann, so lange wie sie mit Staub gespeist wird. Die Kästen sind an beiden Enden offen und oben mit Deckeln versehen, die durch starke Haken und Klammern befestigt sind. Sie werden quer über der Oberfläche durch Kreuzstücke festgehalten und müssen fest aus bestem Eichenholz verfertigt und mit Schrauben verbunden sein. Am einen Ende des längeren Kastens ist ein gut passender Schließser oder Schieber *a*, welcher sich durch ein Brett *s* und in Rinnen an den Seiten bewegt. Dieses Ende des langen Kastens ist in die eine Seite des viereckigen

Kastens *D* von 22 □cm eingelassen, welcher oben ebenfalls mit einem Deckel *b* versehen ist. Bei *c* befindet sich ein schmales Rohr, durch welches ein Kautschukschlauch von einem Gasometer, der mit Gruben- oder Leuchtgas gefüllt ist, eingelassen werden kann. Eine graduierte Glasglocke, welche mit einem Hahn versehen ist und in einer weiteren mit Wasser gefüllten Glocke hängt, ist im ganzen die bequemste Anordnung, um eine solche Gasmenge in den Kasten einzuleiten, daß sie mit der darin enthaltenen Luft ein explosives Gemenge bildet. Dann wird auf den Boden der Kästen ihrer ganzen Länge nach eine geringe Menge Kohlenstaub gestreut, und die Deckel werden vermittelst der Klammern fest zugemacht. Um die direkte Wirkung des nach außen getriebenen Schusses zu veranschaulichen, wird der Lauf einer kleinen Pistole, welche mit einer nicht scharfen Patrone geladen ist, durch den Deckel *b* eingeschaltet.

Beim Abfeuern der Patrone wird die Staubwolke, welche durch die Explosion erzeugt ist, entzündet, und eine häufig mehr als meterlange Flamme wird aus dem jenseitigen Ende des Kastens herausgeschleudert. Um die Wirkung einer lokalen Explosion schlagender Wetter nachzuahmen, wird der hölzerne Schließers *a* durch das Brett *s* niedergelassen. Die nötige Menge an Gas, entweder Sumpf- oder Leuchtgas, um eine explosive Mischung zu erzeugen (durch einen Vorversuch bestimmt), wird dann durch die Öffnung *c* eingeleitet, während der Deckel *b* natürlich geschlossen ist. Beim Herausnehmen des Schließers *a* und Hineinhalten einer leuchtenden Kerze, entweder durch das Brett *s* oder durch die Öffnung *c*, erzeugt die Explosion augenblicklich eine Wolke von Kohlenstaub, welche durch ihre heftige Verbrennung eine fortschreitende Wolke durch die ganze Länge des Kastens emporreißt, wodurch die Flamme weitergetrieben und aus dem jenseitigen Ende oft bis zu einer Entfernung von 2 oder 3 m herausgejagt wird.

Das Gelingen des Versuchs scheint von der Natur des Kohlenstaubes und der Art der Anfangs-Explosion abhängig zu sein. Einige Staubsorten wirbeln durch die Erschütterung nicht leicht auf, und die Flamme durchwandert nur eine verhältnismäßig kurze Strecke in dem Kasten. Der Feuchtigkeits-Zustand der Luft und ebenso des Staubes scheint das Resultat zu beeinflussen. Um den Staub im geeigneten Zustand feinsten Verteilung zu erhalten, muß er durch sehr feines Musselin gesiebt oder durch ein Sieb geprefst werden, das aus der feinsten Gaze verfertigt ist.

Kastens *D* von 22 □cm eingelassen, welcher oben ebenfalls mit einem Deckel *b* versehen ist. Bei *c* befindet sich ein schmales Rohr, durch welches ein Kautschukschlauch von einem Gasometer, der mit Gruben- oder Leuchtgas gefüllt ist, eingelassen werden kann. Eine graduierte Glasglocke, welche mit einem Hahn versehen ist und in einer weiteren mit Wasser gefüllten Glocke hängt, ist im ganzen die bequemste Anordnung, um eine solche Gasmenge in den Kasten einzuleiten, daß sie mit der darin enthaltenen Luft ein explosives Gemenge bildet. Dann wird auf den Boden der Kästen ihrer ganzen Länge nach eine geringe Menge Kohlenstaub gestreut, und die Deckel werden vermittelst der Klammern fest zugemacht. Um die direkte Wirkung des nach außen getriebenen Schusses zu veranschaulichen, wird der Lauf einer kleinen Pistole, welche mit einer nicht scharfen Patrone geladen ist, durch den Deckel *b* eingeschaltet.

Beim Abfeuern der Patrone wird die Staubwolke, welche durch die Explosion erzeugt ist, entzündet, und eine häufig mehr als meterlange Flamme wird aus dem jenseitigen Ende des Kastens herausgeschleudert. Um die Wirkung einer lokalen Explosion schlagender Wetter nachzuahmen, wird der hölzerne Schließers *a* durch das Brett *s* niedergelassen. Die nötige Menge an Gas, entweder Sumpf- oder Leuchtgas, um eine explosive Mischung zu erzeugen (durch einen Vorversuch bestimmt), wird dann durch die Öffnung *c* eingeleitet, während der Deckel *b* natürlich geschlossen ist. Beim Herausnehmen des Schließers *a* und Hineinhalten einer leuchtenden Kerze, entweder durch das Brett *s* oder durch die Öffnung *c*, erzeugt die Explosion augenblicklich eine Wolke von Kohlenstaub, welche durch ihre heftige Verbrennung eine fortschreitende Wolke durch die ganze Länge des Kastens emporreißt, wodurch die Flamme weitergetrieben und aus dem jenseitigen Ende oft bis zu einer Entfernung von 2 oder 3 m herausgejagt wird.

Das Gelingen des Versuchs scheint von der Natur des Kohlenstaubes und der Art der Anfangs-Explosion abhängig zu sein. Einige Staubsorten wirbeln durch die Erschütterung nicht leicht auf, und die Flamme durchwandert nur eine verhältnismäßig kurze Strecke in dem Kasten. Der Feuchtigkeits-Zustand der Luft und ebenso des Staubes scheint das Resultat zu beeinflussen. Um den Staub im geeigneten Zustand feinsten Verteilung zu erhalten, muß er durch sehr feines Musselin gesiebt oder durch ein Sieb geprefst werden, das aus der feinsten Gaze verfertigt ist.

Für Vorlesungs-Demonstrationen ist Lycopodiumpulver oder der Samen von Keulenmoos (*Lycopodium Claratum*), wie er von Pyrotechnikern und zur Erzeugung theatralischer Lichteffekte benutzt wird, ein sehr guter und vollkommener Ersatz für Kohlenstaub, welcher durch seine Verbrennung immer einen einigermaßen lästigen Rauch erzeugt; außerdem ist es fast unvermeidlich, daß Teile zusammengeballten oder unverbrannten Staubes auf den Tisch oder in den Zuhörerraum hineingeschleudert werden. Der Same des Keulenmooses hat eine Zusammensetzung, welche der der Braunkohle näher liegt als der Steinkohle. 100 Teile der Sporen enthalten bei 100° getrocknet, wie ich fand:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
68.09	9.79	18.90	1.22	2.00

Mit dieser Substanz können alle charakteristischen Erscheinungen einer Staub-Explosion schnell und leicht beobachtet werden. In der That gestattet die Anwendung von Lycopodium-Pulver die Untersuchung mancher dieser Phänomene mit größerer Leichtigkeit und Sicherheit, als wenn man Kohlenstaub selbst anwendet. Zum Beispiel wird der Verlauf einer Kohlengruben-Explosion jetzt auch nach der besonderen Art beurteilt, in welcher der zusammengeballte oder unverbrannte Staub an den Grubenstützen, Gebälken oder anderen Gegenständen in der Bahn der Explosionswelle oder des Luftstosses abgelagert oder angesetzt ist. Eine Folge dieser Kennzeichen ist, daß der Ausgangspunkt und die Ursache der Explosion häufig mit Gewißheit angegeben werden kann. Wie man fand, wird der unverbrannte Staub zum größten Teil hinter dem Hindernis abgelagert und nicht an der Fläche, welche dem vorrückenden Luftstrom zugekehrt ist.

Die Ursache davon kann man leicht durch Bildung von Wirbeln erklären, welche den Staub hinter das Hindernis jagen.

Diese Erscheinung kann in der beschriebenen Einrichtung leicht durch Einschaltung kleiner Holzpflocke am Boden des Kastens veranschaulicht werden, wobei man nach der Explosion findet, daß das Lycopodium in regelmässiger und symmetrischer Weise von der Vorderseite des Pflockes fortgefegt und hinter demselben aufgeschichtet wurde. Es ist wohlbekannt, daß eine Kohlengruben-Explosion und besonders eine Staubexplosion bei ihrem Fortschreiten an Heftigkeit zunimmt. An ihrem Entstehungsort findet man für das Aufwirbeln oft verhältnismässig wenig Beweise: Lampen, Werkzeuge, Kleider etc.

Für Vorlesungs-Demonstrationen ist Lycopodiumpulver oder der Samen von Keulenmoos (*Lycopodium Claratum*), wie er von Pyrotechnikern und zur Erzeugung theatralischer Lichteffekte benutzt wird, ein sehr guter und vollkommener Ersatz für Kohlenstaub, welcher durch seine Verbrennung immer einen einigermaßen lästigen Rauch erzeugt; außerdem ist es fast unvermeidlich, daß Teile zusammengeballten oder unverbrannten Staubes auf den Tisch oder in den Zuhörerraum hineingeschleudert werden. Der Same des Keulenmooses hat eine Zusammensetzung, welche der der Braunkohle näher liegt als der Steinkohle. 100 Teile der Sporen enthalten bei 100° getrocknet, wie ich fand:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
68.09	9.79	18.90	1.22	2.00

Mit dieser Substanz können alle charakteristischen Erscheinungen einer Staub-Explosion schnell und leicht beobachtet werden. In der That gestattet die Anwendung von Lycopodium-Pulver die Untersuchung mancher dieser Phänomene mit größerer Leichtigkeit und Sicherheit, als wenn man Kohlenstaub selbst anwendet. Zum Beispiel wird der Verlauf einer Kohlengruben-Explosion jetzt auch nach der besonderen Art beurteilt, in welcher der zusammengeballte oder unverbrannte Staub an den Grubenstützen, Gebälken oder anderen Gegenständen in der Bahn der Explosionswelle oder des Luftstosses abgelagert oder angesetzt ist. Eine Folge dieser Kennzeichen ist, daß der Ausgangspunkt und die Ursache der Explosion häufig mit Gewißheit angegeben werden kann. Wie man fand, wird der unverbrannte Staub zum größten Teil hinter dem Hindernis abgelagert und nicht an der Fläche, welche dem vorrückenden Luftstrom zugekehrt ist.

Die Ursache davon kann man leicht durch Bildung von Wirbeln erklären, welche den Staub hinter das Hindernis jagen.

Diese Erscheinung kann in der beschriebenen Einrichtung leicht durch Einschaltung kleiner Holzpflocke am Boden des Kastens veranschaulicht werden, wobei man nach der Explosion findet, daß das Lycopodium in regelmässiger und symmetrischer Weise von der Vorderseite des Pflockes fortgefegt und hinter demselben aufgeschichtet wurde. Es ist wohlbekannt, daß eine Kohlengruben-Explosion und besonders eine Staubexplosion bei ihrem Fortschreiten an Heftigkeit zunimmt. An ihrem Entstehungsort findet man für das Aufwirbeln oft verhältnismässig wenig Beweise: Lampen, Werkzeuge, Kleider etc.

findet man häufig in den Lagen, in welchen ihre Eigentümer sie zurückgelassen haben. Dagegen liegen Hunderte von Metern davon entfernt die Anzeichen von Verwüstung und Zerstörung überall auf der Hand. Hindernisse, wie Wandschirme und Luftschächte werden niedergeweht, Wagen werden durcheinandergeschleudert, und in einigen Fällen wird jedes Kleidungsstück zerfetzt; sogar die Schuhe sind von den Körpern der Leute abgerissen. Die fortschreitend wachsende Gewalt der Explosion wird gut durch die wachsende Ausdehnung reiner Stellen vor den Pflöcken, je weiter die Flamme gegen das Ende zu vorrückt, veranschaulicht.

Es ist häufig bemerkt worden, daß brennbare oder leicht entzündliche Körper von der Flamme, welche ein Bergwerk durchheilt, unberührt oder unverzehrt gelassen sind. Zum Beispiel bleibt das Pulver in den Flaschen oder Büchsen, welche die Leute benutzten, obwohl es frei exponiert und in der Nachbarschaft der Sprenglöcher war, oft unverbrannt. Wenn man kleine Häufchen Schießpulver in Zwischenräumen längs des Kastens innerhalb der Bahn einer Staubeexplosion bringt, wird man finden, daß sie selten in Brand gesetzt werden. Kleine Stücke Zunderpapier werden selten entzündet, und dann nur bei den offenen Enden des Kastens, wo die Flamme am stärksten ist. Schießbaumwolle indes wird an allen Stellen der Bahn entzündet.

Es ist behauptet worden, daß bei einer Kohlengruben-Explosion der Luftstofs häufig so heftig und die daraus folgende Druckverminderung teilweise so groß ist, daß die occludierten schlagenden Wetter thatsächlich aus der Oberfläche der Kohle heraustreten und dabei sozusagen die Explosion nähren können. Es muß nach dem Beweismaterial, welches im ersten Bericht der „Royal Commission on Explosions from Coal Dust in Mines“ veröffentlicht ist, den Anschein erwecken, daß diese sogenannte „Suction Theory“ von manchen Kohlengruben-Direktoren aufrecht erhalten wird. Vermittelt eines Manometers, welches nach demselben Prinzip konstruiert war wie das, durch welches ich vor einigen Jahren<sup>1</sup> den „Raum niedrigen Druckes“ am BUNSEN-Brenner demonstrierte, wenn das Gas zurückgeschlagen ist und infolgedessen Luft durch die Löcher am Fusse gesogen wird, habe ich den Beweis zu erbringen gesucht für die Existenz einer Druckverminderung längs der Seiten des Ganges

---

<sup>1</sup> *Journ. chem. Soc.* (1877) 627.

findet man häufig in den Lagen, in welchen ihre Eigentümer sie zurückgelassen haben. Dagegen liegen Hunderte von Metern davon entfernt die Anzeichen von Verwüstung und Zerstörung überall auf der Hand. Hindernisse, wie Wandschirme und Luftschächte werden niedergeweht, Wagen werden durcheinandergeschleudert, und in einigen Fällen wird jedes Kleidungsstück zerfetzt; sogar die Schuhe sind von den Körpern der Leute abgerissen. Die fortschreitend wachsende Gewalt der Explosion wird gut durch die wachsende Ausdehnung reiner Stellen vor den Pflöcken, je weiter die Flamme gegen das Ende zu vorrückt, veranschaulicht.

Es ist häufig bemerkt worden, daß brennbare oder leicht entzündliche Körper von der Flamme, welche ein Bergwerk durchheilt, unberührt oder unverzehrt gelassen sind. Zum Beispiel bleibt das Pulver in den Flaschen oder Büchsen, welche die Leute benutzten, obwohl es frei exponiert und in der Nachbarschaft der Sprenglöcher war, oft unverbrannt. Wenn man kleine Häufchen Schießpulver in Zwischenräumen längs des Kastens innerhalb der Bahn einer Staubeexplosion bringt, wird man finden, daß sie selten in Brand gesetzt werden. Kleine Stücke Zunderpapier werden selten entzündet, und dann nur bei den offenen Enden des Kastens, wo die Flamme am stärksten ist. Schießbaumwolle indes wird an allen Stellen der Bahn entzündet.

Es ist behauptet worden, daß bei einer Kohlengruben-Explosion der Luftstofs häufig so heftig und die daraus folgende Druckverminderung teilweise so groß ist, daß die occludierten schlagenden Wetter thatsächlich aus der Oberfläche der Kohle heraustreten und dabei sozusagen die Explosion nähren können. Es muß nach dem Beweismaterial, welches im ersten Bericht der „Royal Commission on Explosions from Coal Dust in Mines“ veröffentlicht ist, den Anschein erwecken, daß diese sogenannte „Suction Theory“ von manchen Kohlengruben-Direktoren aufrecht erhalten wird. Vermittelt eines Manometers, welches nach demselben Prinzip konstruiert war wie das, durch welches ich vor einigen Jahren<sup>1</sup> den „Raum niedrigen Druckes“ am BUNSEN-Brenner demonstrierte, wenn das Gas zurückgeschlagen ist und infolgedessen Luft durch die Löcher am Fusse gesogen wird, habe ich den Beweis zu erbringen gesucht für die Existenz einer Druckverminderung längs der Seiten des Ganges

---

<sup>1</sup> *Journ. chem. Soc.* (1877) 627.

während des Verlaufs einer Staubexplosion. Das Manometer wurde an verschiedenen Stellen des Apparates während mehrerer aufeinanderfolgender Explosionen angesetzt, aber es trat nicht das geringste Anzeichen für eine solche Verminderung auf; im Gegenteil zeigte sich stets ein starker Druck gegen die Seiten und Decke des Kastens, genau dem widersprechend, wie es die „Suction Theory“ verlangt.

*Royal College of Sciences. S. Kensington-London.*

## Referate.

**Gesetzmäßigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten**, von L. M. WINKLER (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 171—175).

Bekanntlich nehmen die Absorptionskoeffizienten der Gase im Wasser mit Zunahme der Temperatur ab. Verfasser leitet nun für  $H_2, N_2, CO, NO, O_2$  aus eigenen Beobachtungen ab: erstens, daß die prozentuelle Abnahme der Größe der Absorptionskoeffizienten der Kubikwurzel des Molekulargewichtes des betreffenden Gases nahe zu proportional ist, zweitens, daß sich der Zusammenhang zwischen den Absorptionskoeffizienten  $\beta$  und  $\beta_1$  bei zwei verschiedenen Temperaturen und den entsprechenden Werten der relativen inneren Reibung des Wassers,  $\mu$  und  $\mu_1$  durch folgende Formel geben läßt:

$$\frac{\beta - \beta_1}{\beta} = \frac{\mu - \mu_1}{\mu} \cdot \frac{\sqrt[3]{V_m}}{k},$$

wobei  $k$  als Konstante für obige Gase den Mittelwert 3.785 hat.

Hofmann.

**Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung**, von A. FOCK (*Zeitschr. Kryst.* 20, 76—84).

Enthalten den Versuch, die Symmetrie der Krystalle in Übereinstimmung zu bringen mit der Symmetrie der Affinitätsrichtungen innerhalb eines Krystallmoleküls. Als Objekt dienen der Natronsalpeter und Calcit, wobei für N und C die jetzt herrschenden stereochemischen Vorstellungen als Basis genommen sind.

Hofmann.

**Magnetismus und Atomgewicht**, von P. BACHMETJEW (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 566—569).

Verfasser hält ein früher (*Journ. d. russ. chem.-phys. Ges.* 21, 39; *Exners Repert.* 27, 557) von ihm aufgestelltes Schema, welches die Beziehungen zwischen den magnetischen Eigenschaften und den Atomgewichten der Elemente ausdrückt, gegenüber der von ERRERA (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 88) aufgestellten Regel aufrecht und wendet sich gegen einige von diesem Forscher erhobenen Einwürfe.

Moraht.

**Zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse**, von O. WIEDEBURG. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 143—151.)

Es wird in der von NERNST aufgestellten und von PLANCK erweiterten Theorie der Hydrodiffusion ein Fehler in der mathematischen Deduktion nachgewiesen, der durch eine zu frühzeitige Beschränkung der Betrachtung auf sehr verdünnte Lösungen veranlaßt wurde. Berücksichtigt man dies, so ergeben sich die Endformeln obiger Theorie nicht in so einfacher Form, als sie bisher aufgestellt sind.

Hofmann.

**Einige Vorlesungsversuche, die Diffusion der Gase betreffend**, von HEINRICH BILTZ. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 152—157.)

Hofmann

**Über die Löslichkeit von Mischkrystallen**, von W. NERNST. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 137—142.)

Hofmann.

**Zur Messung osmotischer Drucke**, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. physik. Chem.* **9**, 97—108.)

Verfasser empfiehlt zur schnelleren Herstellung der Ferrocyankupfermembran Konzentrationen von 1 Grammolekül Kupfersulfat und 0,33 Grammolekül Ferrocyankalium im lt zu nehmen, was beachtenswerte Vorteile vor dem PFEFFERschen Verfahren bietet.

In einem neuen Apparate bestimmt er — die Proportionalität zwischen Druck und filtrierender Wassermenge auch für ein System aus zwei Lösungen und semipermeabler Wand voraussetzend — den osmotischen Druck für Kupfersulfat und Rohrzucker. Die Resultate bestätigen die von VAN'T HOFF gefundenen Beziehungen zwischen osmotischem Druck und der Gefrierpunktserniedrigung.

Hofmann.

**Über die Bestimmung des Zustandes gelöster Salze aus dem Studium der Kontraktion**, von GEORGES CHARPY. (*Compt. rend.* **114**, 355—359.)

Moraht.

**Die physikalische Beschaffenheit einiger Lösungen von Sulfiden**, von HAROLD PICTON. (*Journ. chem. soc.* **61**, 137—147.)

Durch Eintragen von Metallsalzlösungen in überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser, sowie durch Behandlung von Metallhydraten oder in Wasser suspendierten, frischgefällten Metallsulfiden mit Schwefelwasserstoffgas können ziemlich beständige, klare Lösungen verschiedener Metallsulfide, z. B. des Quecksilbers, Arsens und Antimons erhalten werden. Diese Lösungen erweisen sich bei genauer mikroskopischer Untersuchung als Suspensionen sehr kleiner Teile, zeigen aber andererseits auch das Verhalten von Lösungen (Diffusion, Bewegung der kleinsten Teile) und bilden nach PICTON den Übergang zwischen wirklichen und „Pseudolösungen“.

Rosenheim.

**Über Lösung und Pseudolösungen**, von HAROLD PICTON und S. ERNEST LINDER. (*Journ. chem. soc.* **61**, 148—172.)

Verfasser untersuchen im Anschluß an die vorhergehende Abhandlung Lösungen sowohl anorganischer, wie organischer colloidalen Körper und weisen nach, daß zwischen den Eigenschaften feinverteilter Suspensionen, colloidalen Lösungen und wirklicher Lösungen krystallisierender Körper nur Gradunterschiede bestehen.

Rosenheim.

**Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter wässriger Lösungen.**

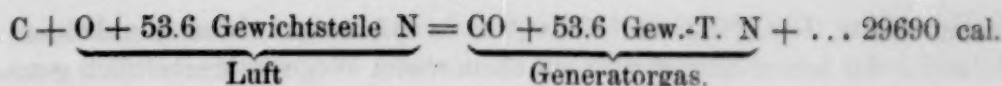
Anwendung auf Rohrzucker, von M. F. M. RAOULT. (*Bull. soc. chim.* [3] **7—8**, 130—134 und *Zeitschr. physik. Chem.* **9**, 343—346.)

Verfasser verbessert auf eine im Original einzusehende Weise das Verfahren derart, daß es ihm gelingt, die Gefrierpunktserniedrigungen bis zu  $\frac{1}{500}$  Grad zu messen. Seine Versuche mit Rohrzucker bestätigen das früher von ihm erhaltene Resultat, daß Lösungen desselben, wenn sie einen bestimmten Grad der Verdünnung überschritten haben, ein fortschreitendes Anwachsen der Molekulardepression zeigen.

Hofmann.

**Über Rückverwandlung von Wärme in haltbare chemische Energie durch Erzeugung von Wassergeneratorgas und von Kohlendioxyd-generatorgas**, von ALEX. NAUMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 556 ff.)

Das Generatorgas, welches durch Verwandlung überschüssiger Kohle durch Luft in Kohlenoxyd bereitet wird, entsteht nach der Gleichung:



Es wird gezeigt, wie diese Bildungswärme am besten in bleibende chemische Energie verwandelt werden kann:

1. man leitet mit der Luft so viel Wasser in den Generator, wie durch Kohle auf Kosten der 29690 cal. zu  $\text{H}_2$  und CO reduziert werden kann (Wassergeneratorgas),

2. oder man leitet mit der Luft so viel  $\text{CO}_2$  in den Generator, wie auf Kosten der 29690 cal. durch Kohle zu 2CO reduziert werden kann (Kohlendioxydgeneratorgas).

Eine genaue Berechnung der Zusammensetzung, Verbrennungswärme, Flammentemperaturerhöhung und Wärmeabgabe der Verbrennungsgase beweist deutlich den höheren Wert dieser Gase gegenüber dem Generatorgas. Die theoretische Überlegung ist schon teilweise in der Praxis verwertet, der sie noch manche wertvolle Fingerzeige liefert.

Morah. t.

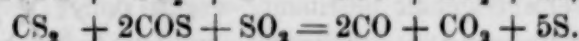
**Über den Siedepunkt des Chlorzinks und Bromzinks und Entzündungstemperatur des Knallgases,** von FRANZ FREYER und VICTOR MEYER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 622 ff.)

Während nach früheren Versuchen von V. MEYER, KRAUSE und ASKENASY (*Lieb. Ann.* 264, 85) reinstes elektrolytisch bereitetes Knallgas bei  $606^\circ$  nur in hermetisch verschlossenen Gefäßen explodiert, nicht aber, wenn es das erhitzte Gefäß ohne Druck durchstreicht, geschieht dies, wenn das Gefäß durch Dämpfe stark siedenden Chlorzinks erhitzt wird. Mit Hülfe eines kleinen, sinnreich konstruierten Luftthermometers aus Platin ward der Siedepunkt des Chlorzinks zu  $730^\circ$  bestimmt; der des Bromzinks wurde zu  $650^\circ$  gefunden. Da reinstes, langsam das Gefäß durchströmendes Knallgas in lebhaft kochendem Bromzink noch nicht explodiert, so liegt seine Explosionstemperatur zwischen  $650^\circ$  und  $730^\circ$ , rund bei  $700^\circ$ , also ca.  $100\text{--}200^\circ$  höher, als man bisher annahm.

Morah. t.

**Über die Zersetzung der schwefligen Säure durch Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen,** von SCHEURER-KESTNER. (*Compt. rend.* 114, 296—298.)

Beim Durchleiten von schwefliger Säure durch eine zur Weißglut erhitzte Kohlschicht zersetzt sich das Gas nach der Gleichung:  $2\text{SO}_2 + 3\text{C} = 2\text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{S}$ . Die von BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] (1883), 554) beobachtete Bildung von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid bei Rotglut tritt bei Weißglut nicht ein, da die Zersetzung weitergeht:



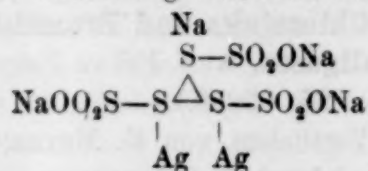
Diese Erfahrungen bestätigen die früher (*Compt. rend.* 114, 117) für die Bildung von Wasserglas aus Alkalisulfat, Kieselsäure und Kohle aufgestellte Gleichung:  $3\text{R}_2\text{SO}_4 + 6\text{SiO}_2 + 5\text{C} = 3\text{S} + 4\text{CO}_2 + \text{CO} + 3(\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$ .

Morah. t.

**Beiträge zur Kenntnis der komplexen Salze der schwefligen Säure,** von K. BARTH. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 176—219.)

Wir können nur die Hauptresultate dieser hoch interessanten Arbeit wiedergeben: 1. Es wird nachgewiesen, daß die Isomerie der von RÖHRIG und SCHWICKER

erhaltenen Salze  $\text{KSO}_3\text{ONa}$  und  $\text{NaSO}_3\text{OK}$  in wässriger Lösung unhaltbar ist. Die Isomerie der festen Körper wird auf chemischem Wege wahrscheinlich gemacht. 2. Es werden die von PÉAN DE ST. GILLES. (*Ann. Chim. Phys.* [3] 96, 95) durch Auflösen von  $\text{HgO}$  in primären Alkalisulfiten erhaltenen Doppelsulfite als Salze der Quecksilbersulfosäure  $\text{HgSO}_3\text{R}$  erwiesen. Die Zersetzbarkeit dieser Salze durch Wasser und Säuren ist den Wasserstoffionen der letzteren zuzuschreiben. Hierbei bestätigen sich die von OSTWALD für die Säuren gefundenen Affinitätskoeffizienten. Die Beständigkeit der Salze bei Gegenwart von Chlormetallen, Alkalien, Alkalisulfiten in ihrer Lösung beruht auf der Bildung von Körpern, wie  $\text{ClHgSO}_3\text{R}$  u.  $\text{HOHgSO}_3\text{R}$ . — 3.  $\text{ClHgSO}_3\text{K}$  wird durch  $\text{AgO}$  in  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{HgSO}_3\text{K} \\ \text{HgSO}_3\text{HgSO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$ ,  $\text{ClHgSO}_3\text{Na}$  aber in  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{HgSO}_3\text{Na} \\ \text{HgSO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$  übergeführt,  $\text{HOHgSO}_3\text{Na}$  dagegen in Lösung erhalten. — 4. Die Nichtzerlegbarkeit des Doppelmoleküls von Silberthiosulfat und Natriumthiosulfat führt zur Auffassung derselben als komplexe Verbindungen wie:



Hofmann.

**Über die Veränderung einer angesäuerten Natriumthiosulfatlösung bei Belassung der Zersetzungsprodukte in der Lösung,** von ARTHUR COLEFAX. (*Journ. chem. soc.* 61, 176—199.)

Verfasser untersucht die Existenzfähigkeit der unterschwefligen Säure und die Zersetzungsprodukte sowie die Geschwindigkeit und die Grenze der Zersetzung angesauerter Natriumthiosulfatlösungen. Rosenheim.

**Über einige Metallhydrosulfide,** von S. E. LINDER und HAROLD PICTON. (*Journ. chem. soc.* 61, 114—136.)

Verfasser finden, daß die durch Schwefelwasserstoff in Metallsalzlösung, oder in Suspensionen von Metallhydroxyden im Wasser gebildeten Niederschläge in vielen Fällen beständige Hydrosulfide sind, deren Zusammensetzung von der Acidität der Lösung abhängig ist. Die wirklichen Sulfide werden als polymer mit sehr hohen Molekulargewichten angesprochen. Rosenheim.

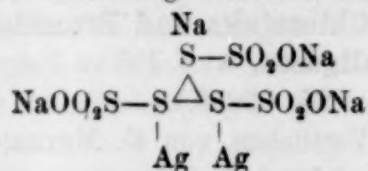
**Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen,** von A. GRITNER. *Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 170.

Verfasser beschreibt einige vorteilhafte Modifikationen der Bestimmung des verbrennlichen Schwefels nach SAUER, giebt aber dem Verfahren von ESCHKA, welches den Gesamtschwefelgehalt bestimmt, wegen seiner größeren Einfachheit den Vorzug. Die Bestimmung des Schwefels in der Asche geschieht nach der Oxydation mit Bromwasser und Salzsäure und dem Ausfällen von Eisen und Thonerde in der üblichen Weise als Baryumsulfat. Rich. Meyer.

**Einwirkung der Alkalimetalle auf Borsäure; kritisches Studium der Verfahren zur Darstellung amorphen Bors,** von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 319—324.)

Verfasser hat genau nach den Angaben von GAY-LUSSAC und THÉNARD, DEVILLE und WOHLER, sowie BERZELIUS die Borpräparate dieser Forscher dargestellt und analysiert; er findet, daß bei Einwirkung eines Alkalimetalls auf

erhaltenen Salze  $\text{KSO}_3\text{ONa}$  und  $\text{NaSO}_3\text{OK}$  in wässriger Lösung unhaltbar ist. Die Isomerie der festen Körper wird auf chemischem Wege wahrscheinlich gemacht. 2. Es werden die von PÉAN DE ST. GILLES. (*Ann. Chim. Phys.* [3] 96, 95) durch Auflösen von  $\text{HgO}$  in primären Alkalisulfiten erhaltenen Doppelsulfite als Salze der Quecksilbersulfosäure  $\text{HgSO}_3\text{R}$  erwiesen. Die Zersetzbarkeit dieser Salze durch Wasser und Säuren ist den Wasserstoffionen der letzteren zuzuschreiben. Hierbei bestätigen sich die von OSTWALD für die Säuren gefundenen Affinitätskoeffizienten. Die Beständigkeit der Salze bei Gegenwart von Chlormetallen, Alkalien, Alkalisulfiten in ihrer Lösung beruht auf der Bildung von Körpern, wie  $\text{ClHgSO}_3\text{R}$  u.  $\text{HOHgSO}_3\text{R}$ . — 3.  $\text{ClHgSO}_3\text{K}$  wird durch  $\text{AgO}$  in  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{HgSO}_3\text{K} \\ \text{HgSO}_3\text{HgSO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$ ,  $\text{ClHgSO}_3\text{Na}$  aber in  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{HgSO}_3\text{Na} \\ \text{HgSO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$  übergeführt,  $\text{HOHgSO}_3\text{Na}$  dagegen in Lösung erhalten. — 4. Die Nichtzerlegbarkeit des Doppelmoleküls von Silberthiosulfat und Natriumthiosulfat führt zur Auffassung derselben als komplexe Verbindungen wie:



Hofmann.

**Über die Veränderung einer angesäuerten Natriumthiosulfatlösung bei Belassung der Zersetzungsprodukte in der Lösung,** von ARTHUR COLEFAX. (*Journ. chem. soc.* 61, 176—199.)

Verfasser untersucht die Existenzfähigkeit der unterschwefligen Säure und die Zersetzungsprodukte sowie die Geschwindigkeit und die Grenze der Zersetzung angesauerter Natriumthiosulfatlösungen. Rosenheim.

**Über einige Metallhydrosulfide,** von S. E. LINDER und HAROLD PICTON. (*Journ. chem. soc.* 61, 114—136.)

Verfasser finden, daß die durch Schwefelwasserstoff in Metallsalzlösung, oder in Suspensionen von Metallhydroxyden im Wasser gebildeten Niederschläge in vielen Fällen beständige Hydrosulfide sind, deren Zusammensetzung von der Acidität der Lösung abhängig ist. Die wirklichen Sulfide werden als polymer mit sehr hohen Molekulargewichten angesprochen. Rosenheim.

**Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen,** von A. GRITNER. *Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 170.

Verfasser beschreibt einige vorteilhafte Modifikationen der Bestimmung des verbrennlichen Schwefels nach SAUER, giebt aber dem Verfahren von ESCHKA, welches den Gesamtschwefelgehalt bestimmt, wegen seiner größeren Einfachheit den Vorzug. Die Bestimmung des Schwefels in der Asche geschieht nach der Oxydation mit Bromwasser und Salzsäure und dem Ausfällen von Eisen und Thonerde in der üblichen Weise als Baryumsulfat. Rich. Meyer.

**Einwirkung der Alkalimetalle auf Borsäure; kritisches Studium der Verfahren zur Darstellung amorphen Bors,** von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 319—324.)

Verfasser hat genau nach den Angaben von GAY-LUSSAC und THÉNARD, DEVILLE und WOHLER, sowie BERZELIUS die Borpräparate dieser Forscher dargestellt und analysiert; er findet, daß bei Einwirkung eines Alkalimetalls auf

Borsäure durch die auftretende große Wärmeentwicklung der größere Teil des gebildeten Bors sich mit dem Überschuss des Alkalimetalls und dem Metall verbindet, aus welchem das angewandte Gefäß besteht. Der bisher für amorphes Bor gehaltene Körper ist demgemäß ein Gemenge von Bor, Bornatrium, Boreisen, Borwasserstoff, Borstickstoff und Borsäure.

Moraht.

**Darstellung amorphen Bors**, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 392—397.)

Durch Elektrolyse geschmolzener Borsäure, welche durch Zusatz von 20% Borax leitend gemacht war, wurde am positiven Pol eine Abscheidung amorphen Bors erhalten, doch war die Menge wegen der Neigung des Bors, sich bei der hohen Temperatur (1200°) wieder zu verbinden, sehr gering. Nach Besprechung der früheren Angaben über Einwirkung von Magnesium auf Borsäure erklärt Verfasser die teilweisen Widersprüche durch die Existenz zweier Bormagnesiumverbindungen, von denen die eine von Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Borwasserstoff zersetzt wird, die andere gegen Wasser, Salz- und Salpetersäure beständig ist; letztere wurde gut krystallisiert erhalten. Bringt man ein inniges Gemenge reiner, wasserfreier, frisch geschmolzener Borsäure mit reinem, eisenfreiem Magnesiapulver (210 g  $B_2O_3$  und 70 g Mg) auf lebhafte Rotglut, so tritt nach 15 Minuten eine heftige Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein. Die erkaltete Masse ist außen schwarz, innen kastanienbraun und ganz mit weißen Krystallen von Magnesiumborat durchwachsen. Zur Reinigung werden die ausgesuchten braunen Stücke je einen Tag lang mit viel Wasser und Salzsäure, dann sechs Mal mit reiner Salzsäure ausgekocht, dann mit Wasser, einer 10%igen alkoholischen Kalilauge, wieder mit Wasser und endlich mit 50%iger Flusssäure gewaschen. Der gewaschene Rückstand wird im Vacuum über  $P_2O_5$  getrocknet und enthält 94—95% Bor, 2,3—4% Magnesium und 1,2—1,6% an unlöslichem Rückstand. Durch nochmaliges Schmelzen dieses Präparates mit dem 50fachen Gewicht wasserfreier Borsäure erhält man nach gleichem Auswaschen ein fast magnesiumfreies Bor: 98,30% B, 0,37% Mg, 1,18% unlöslichen Rückstandes. Diese letztere Verunreinigung, die aus Borstickstoff besteht, läßt sich vermeiden durch Zusatz von Kohle und Titansäure während des Schmelzens, oder durch Arbeiten im Wasserstoffstrom.

Moraht.

**Über einige krystallisierte Borate**, von M. ER. MALLARD. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 15—19.)

Verfasser erhält durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Borsäure und Kalk das Salz  $B_2O_3CaO$  in schmalen, flachen Blättchen des rhombischen Systems. Isomorph mit diesem erwies sich das ebenso erhaltene  $B_2O_3SrO$ , während ein isomorphes Baryumborat nicht erhalten wurde.

Hofmann.

**Über ein neues Hydrat des Kaliumkarbonats**, von M. J. MOREL. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 7—8).

Dasselbe wird erhalten durch Abkühlen einer passend gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat unter 10°, krystallisiert im rhombischen System mit hexagonalem Habitus. Die Krystalle halten sich gut an der Luft und haben die Zusammensetzung  $K_2GO_3 + 3H_2O$ .

Hofmann.

**Die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit**, von W. FEIT und K. KUBIERSCHKY. (*Chem.-Ztg.* 16, 335.)

Aus den Carnallitlaugen gewinnen Verfasser nach einer nur für den Großbetrieb anwendbaren Methode aus 12000 kg künstlichem Carnallit ca. 10 kg Chlorrybidium.

Rosenheim.

Borsäure durch die auftretende große Wärmeentwicklung der größere Teil des gebildeten Bors sich mit dem Überschuss des Alkalimetalls und dem Metall verbindet, aus welchem das angewandte Gefäß besteht. Der bisher für amorphes Bor gehaltene Körper ist demgemäß ein Gemenge von Bor, Bornatrium, Boreisen, Borwasserstoff, Borstickstoff und Borsäure.

Moraht.

**Darstellung amorphen Bors**, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 392—397.)

Durch Elektrolyse geschmolzener Borsäure, welche durch Zusatz von 20% Borax leitend gemacht war, wurde am positiven Pol eine Abscheidung amorphen Bors erhalten, doch war die Menge wegen der Neigung des Bors, sich bei der hohen Temperatur (1200°) wieder zu verbinden, sehr gering. Nach Besprechung der früheren Angaben über Einwirkung von Magnesium auf Borsäure erklärt Verfasser die teilweisen Widersprüche durch die Existenz zweier Bormagnesiumverbindungen, von denen die eine von Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Borwasserstoff zersetzt wird, die andere gegen Wasser, Salz- und Salpetersäure beständig ist; letztere wurde gut krystallisiert erhalten. Bringt man ein inniges Gemenge reiner, wasserfreier, frisch geschmolzener Borsäure mit reinem, eisenfreiem Magnesiapulver (210 g  $B_2O_3$  und 70 g Mg) auf lebhafte Rotglut, so tritt nach 15 Minuten eine heftige Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein. Die erkaltete Masse ist außen schwarz, innen kastanienbraun und ganz mit weißen Krystallen von Magnesiumborat durchwachsen. Zur Reinigung werden die ausgesuchten braunen Stücke je einen Tag lang mit viel Wasser und Salzsäure, dann sechs Mal mit reiner Salzsäure ausgekocht, dann mit Wasser, einer 10%igen alkoholischen Kalilauge, wieder mit Wasser und endlich mit 50%iger Flusssäure gewaschen. Der gewaschene Rückstand wird im Vacuum über  $P_2O_5$  getrocknet und enthält 94—95% Bor, 2,3—4% Magnesium und 1,2—1,6% an unlöslichem Rückstand. Durch nochmaliges Schmelzen dieses Präparates mit dem 50fachen Gewicht wasserfreier Borsäure erhält man nach gleichem Auswaschen ein fast magnesiumfreies Bor: 98,30% B, 0,37% Mg, 1,18% unlöslichen Rückstandes. Diese letztere Verunreinigung, die aus Borstickstoff besteht, läßt sich vermeiden durch Zusatz von Kohle und Titansäure während des Schmelzens, oder durch Arbeiten im Wasserstoffstrom.

Moraht.

**Über einige krystallisierte Borate**, von M. ER. MALLARD. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 15—19.)

Verfasser erhält durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Borsäure und Kalk das Salz  $B_2O_3CaO$  in schmalen, flachen Blättchen des rhombischen Systems. Isomorph mit diesem erwies sich das ebenso erhaltene  $B_2O_3SrO$ , während ein isomorphes Baryumborat nicht erhalten wurde.

Hofmann.

**Über ein neues Hydrat des Kaliumkarbonats**, von M. J. MOREL. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 7—8).

Dasselbe wird erhalten durch Abkühlen einer passend gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat unter 10°, krystallisiert im rhombischen System mit hexagonalem Habitus. Die Krystalle halten sich gut an der Luft und haben die Zusammensetzung  $K_2GO_3 + 3H_2O$ .

Hofmann.

**Die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit**, von W. FEIT und K. KUBIERSCHKY. (*Chem.-Ztg.* 16, 335.)

Aus den Carnallitlaugen gewinnen Verfasser nach einer nur für den Großbetrieb anwendbaren Methode aus 12000 kg künstlichem Carnallit ca. 10 kg Chlorrybidium.

Rosenheim.

**Über die Löslichkeit des Tri- und Bicalciumphosphats in Lösungen von Phosphorsäure, von H. CAUSSE. (*Compt. rend.* 114, 414—417.)**

Verfasser hat die Löslichkeit von Tri- und Bicalciumphosphat in 5—30%igen Phosphorsäurelösungen untersucht und gefunden, daß ersteres weit löslicher ist als letzteres. Der Grund dieses Unterschiedes liegt scheinbar in einem Gleichgewichtszustand zwischen Wasser, Phosphorsäure und Monocalciumphosphat, wobei das Wasser die Hauptrolle spielt. Das Maximum an gelöstem Phosphat entspricht einer 10%igen Säurelösung; bei Vermehrung der Säure bei gleichem Volum vermindert man die zur Lösung des Monophosphats disponible Wassermenge, folglich auch die Löslichkeit des angewandten Phosphats. Bei Gegenwart von wenig Säure ist ein Einfluß von Wärme nicht bemerklich, wohl aber in Lösungen von höherem Säuregehalt.

Moraht.

**Über die künstliche Darstellung des Dolomit, von M. LÉON BOURGEOIS und HERMANN TRAUBE. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 9—10.)**

Eine wässerige Lösung von Chlorcalcium, Chlormagnesium und Kaliumcyanat wurde auf 130° erhitzt. Die Umsetzung verlief nach dem Schema:  $\text{MCl}_2 + \text{CNOK} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$ . Es bildeten sich Nadeln von Aragonit und Rhomboeder, welche von kalter verdünnter Salzsäure wenig, von Essigsäure nicht angegriffen wurden. Die Analyse ergab 28.49% CaO und 24.24% MgO, während  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  35.5% CaO und 21.7% MgO verlangt.

Hofmann.

**Darstellung reiner Strontiumsalze, von BARTHE und FALIÈRES. (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 104—108.)**

Verfasser erklären die üblichen Methoden zur Trennung von Strontium und Baryum für ungenau, indem z. B. bei der Einwirkung von Ammoniumkarbonat auf das Gemenge von Strontium- und Baryumsulfat neben Strontiumkarbonat auch geringe Mengen von Baryumkarbonat gebildet werden, so daß der salzsaure Auszug Chlorbaryum enthält. Durch Behandeln dieser Lösung mit etwas gefällttem Strontiumsulfat gelingt es jedoch, alles Baryum als Sulfat abzuscheiden, während zugleich Chlorstrontium in Lösung geht. Die nähere Beschreibung des praktisch sehr vorteilhaften Verfahrens ist im Original nachzusehen.

Hofmann.

**Über ein wohldefiniertes Kohlenstoffbaryum, von MAQUENNE. (*Compt. rend.* 114, 361—362.)**

Beim Erhitzen eines 20%igen Baryumamalgams im Wasserstoffstrom auf Rotglut bei Gegenwart gepulverter Kohle tritt ohne Gasabsorption eine ziemlich lebhaftere Reaktion ein unter Bildung des Körpers  $\text{C}_2\text{Ba}$ . Derselbe zersetzt sich mit Wasser unter Bildung reinen Acetylen:  $\text{C}_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ba(OH)}_2$ . Die Entstehung solcher Kohlenstoffverbindungen macht die Bildung der natürlichen aromatischen Kohlenwasserstoffe (russisches Petroloum) wohl erklärlich.

Moraht.

**Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe, II. Abhandlung, von P. SCHOTTLÄNDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892) 569—599.)**

Verfasser hat die in einer früheren Abhandlung (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 390 ff.) beschriebenen 23 Fraktionen sowie die Endfraktion seltener Erden eingehend spektroskopisch untersucht, und zwar in ganz oder möglichst neutralen „Normallösungen“ der Nitrats, welche in 1 ccm 0,100 g des Oxydes  $\text{R}_2\text{O}_3$  enthielten. Die qualitativen Ergebnisse der Untersuchung waren: 1. Von den Bestandteilen des Praseodidiums giebt ein als Element zu betrachtendes Metall

**Über die Löslichkeit des Tri- und Bicalciumphosphats in Lösungen von Phosphorsäure, von H. CAUSSE. (*Compt. rend.* 114, 414—417.)**

Verfasser hat die Löslichkeit von Tri- und Bicalciumphosphat in 5—30%igen Phosphorsäurelösungen untersucht und gefunden, daß ersteres weit löslicher ist als letzteres. Der Grund dieses Unterschiedes liegt scheinbar in einem Gleichgewichtszustand zwischen Wasser, Phosphorsäure und Monocalciumphosphat, wobei das Wasser die Hauptrolle spielt. Das Maximum an gelöstem Phosphat entspricht einer 10%igen Säurelösung; bei Vermehrung der Säure bei gleichem Volum vermindert man die zur Lösung des Monophosphats disponible Wassermenge, folglich auch die Löslichkeit des angewandten Phosphats. Bei Gegenwart von wenig Säure ist ein Einfluß von Wärme nicht bemerklich, wohl aber in Lösungen von höherem Säuregehalt.

Moraht.

**Über die künstliche Darstellung des Dolomit, von M. LÉON BOURGEOIS und HERMANN TRAUBE. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 9—10.)**

Eine wässerige Lösung von Chlorcalcium, Chlormagnesium und Kaliumcyanat wurde auf 130° erhitzt. Die Umsetzung verlief nach dem Schema:  $\text{MCl}_2 + \text{CNOK} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$ . Es bildeten sich Nadeln von Aragonit und Rhomboeder, welche von kalter verdünnter Salzsäure wenig, von Essigsäure nicht angegriffen wurden. Die Analyse ergab 28.49% CaO und 24.24% MgO, während  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  35.5% CaO und 21.7% MgO verlangt.

Hofmann.

**Darstellung reiner Strontiumsalze, von BARTHE und FALIÈRES. (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 104—108.)**

Verfasser erklären die üblichen Methoden zur Trennung von Strontium und Baryum für ungenau, indem z. B. bei der Einwirkung von Ammoniumkarbonat auf das Gemenge von Strontium- und Baryumsulfat neben Strontiumkarbonat auch geringe Mengen von Baryumkarbonat gebildet werden, so daß der salzsaure Auszug Chlorbaryum enthält. Durch Behandeln dieser Lösung mit etwas gefällttem Strontiumsulfat gelingt es jedoch, alles Baryum als Sulfat abzuscheiden, während zugleich Chlorstrontium in Lösung geht. Die nähere Beschreibung des praktisch sehr vorteilhaften Verfahrens ist im Original nachzusehen.

Hofmann.

**Über ein wohldefiniertes Kohlenstoffbaryum, von MAQUENNE. (*Compt. rend.* 114, 361—362.)**

Beim Erhitzen eines 20%igen Baryumamalgams im Wasserstoffstrom auf Rotglut bei Gegenwart gepulverter Kohle tritt ohne Gasabsorption eine ziemlich lebhaftere Reaktion ein unter Bildung des Körpers  $\text{C}_2\text{Ba}$ . Derselbe zersetzt sich mit Wasser unter Bildung reinen Acetylen:  $\text{C}_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ba(OH)}_2$ . Die Entstehung solcher Kohlenstoffverbindungen macht die Bildung der natürlichen aromatischen Kohlenwasserstoffe (russisches Petrolum) wohl erklärlich.

Moraht.

**Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe, II. Abhandlung, von P. SCHOTTLÄNDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892) 569—599.)**

Verfasser hat die in einer früheren Abhandlung (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 390 ff.) beschriebenen 23 Fraktionen sowie die Endfraktion seltener Erden eingehend spektroskopisch untersucht, und zwar in ganz oder möglichst neutralen „Normallösungen“ der Nitrats, welche in 1 ccm 0,100 g des Oxydes  $\text{R}_2\text{O}_3$  enthielten. Die qualitativen Ergebnisse der Untersuchung waren: 1. Von den Bestandteilen des Praseodidiums giebt ein als Element zu betrachtendes Metall

Die nur einen Absorptionstreifen, dessen Maximum bei  $\lambda = 468.9$  liegt. 2. Die übrigen Bestandteile des Praseodidiums bilden zwei durch fraktionierte Krystallisation der Ammondoppelnitrate zu trennende Gruppen, von denen die eine in Fraktion 1—9 sicher enthalten war, die andere in allen Fraktionen. 3. Die übrigen in Fraktion 7—23 vorhandenen Erdmetalle erfahren durch den Krystallisationsprozess keine merkliche Trennung. 4. Die Endfraktion enthielt außer sämtlichen vorstehenden Substanzen noch Samarium-Komponenten und andere Erden mit und ohne Absorptionsspektrum. Die quantitative Untersuchung der Normallösungen ergab trotz eingehender mathematischer Berechnung keine sicheren Schlüsse für ihre Zusammensetzung. Deshalb sind wohl auch die von KRÜSS und NILSON (*Ber. deutsh. chem. Ges.* 20. 2134.) gefolgerten Schlüsse einigermaßen unsicher. Moraht.

**Zur volumetrischen Zinkbestimmung nach Schaffner,** von E. PROST und V. HASSREIDTER. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 166.)

Untersuchung des Einflusses von Eisen, Thonerde, Kieselsäure, Blei, Kalk und Mangan auf die titrimetrische Zinkbestimmung mittelst Schwefelnatrium. Dem am meisten gefürchteten nachteiligen Einflusse des Eisens läßt sich begegnen, wenn man dem sogenannten „Titer“ soviel Eisen zusetzt, als das betreffende Erz enthält. Im übrigen erscheint die SCHAFFNERSche Methode mit den in der Praxis üblichen Modifikationen als Normalmethode für industrielle Zinkbestimmungen in Erzen und Hüttenprodukten geeignet. Rich. Meyer.

**Über die Krystallform und Konstitution der Arsenkiese,** von MATS WEIBULL. (*Zeitschr. Kryst.* 20. 1—25.)

Die Resultate des Verfassers sind: 1. dafs der Arsenkies in Zusammensetzung und krystallographischen Konstanten an jedem Fundort verschiedene Typen zeigt; 2. dafs auch wohlausgebildete Krystalle von diesem Minerale oft Beimengungen von anderen Mineralien, wie Magnetit, Magnetkies, Kupferkies, Augit enthalten; 3. dafs die Konstitution aller reinen Eisenarsenkiese durch die Formel  $\text{Fe}(\text{S}, \text{As})_2$  ausgedrückt wird, doch so, dafs wenn man die in der Natur vorkommende Verbindung  $\text{FeSAs}$  als Normalarsenkies auffafst, in den Krystallen diese Verbindung von höchstens zehn Prozent  $\text{FeS}_2$  und der gleichen Menge  $\text{FeAs}_2$  substituiert werden kann; 4. dafs eine derartige Substitution in leicht ersichtlicher Weise auf die Krystallstruktur zurückwirkt, sowie auch in gewisser Beziehung zu den begleitenden Mineralien steht; 5. dafs bei den Kobaltarsenkiesen die Substitution des Eisens durch eine geringe Menge von Co und Ni eine ganz bestimmte gesetzmäßige Änderung der Konstanten bewirkt, und dafs die Konstitution wahrscheinlich durch die Formel  $(\text{Fe}, \text{CoNi})(\text{As}, \text{S})_2$  ausgedrückt wird. Hofmann.

**Chlorosulfid und Bromosulfid des Bleis,** von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 114. 298—301.)

Die durch Schwefelwasserstoff aus Chlorbleilösungen bei Gegenwart verdünnter Salzsäure entstehenden gelben, roten oder braunen Niederschläge hielt man bisher für Produkte von wechselnder Zusammensetzung. Es läßt sich aber ein Körper darstellen von der Formel  $\text{PbCl}_2\text{PbS}$ , entsprechend  $\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ . Er entsteht am besten, wenn man Schwefelwasserstoff über eine Lösung streichen läßt, die pro Liter 1.4 g  $\text{PbCl}_2$  und 10.4 g gasförmigen Chlorwasserstoff enthält. Anwendung feuchter Gefäße und Gegenwart von Salpetersäure sind zu vermeiden. Der Körper ist suspendiert zinnoberrot, nach dem Absitzen dunkler; er ist wenig

Die nur einen Absorptionstreifen, dessen Maximum bei  $\lambda = 468.9$  liegt. 2. Die übrigen Bestandteile des Praseodidiums bilden zwei durch fraktionierte Krystallisation der Ammondoppelnitrate zu trennende Gruppen, von denen die eine in Fraktion 1—9 sicher enthalten war, die andere in allen Fraktionen. 3. Die übrigen in Fraktion 7—23 vorhandenen Erdmetalle erfahren durch den Krystallisationsprozess keine merkliche Trennung. 4. Die Endfraktion enthielt außer sämtlichen vorstehenden Substanzen noch Samarium-Komponenten und andere Erden mit und ohne Absorptionsspektrum. Die quantitative Untersuchung der Normallösungen ergab trotz eingehender mathematischer Berechnung keine sicheren Schlüsse für ihre Zusammensetzung. Deshalb sind wohl auch die von KRÜSS und NILSON (*Ber. deutsh. chem. Ges.* 20. 2134.) gefolgerten Schlüsse einigermaßen unsicher. Moraht.

**Zur volumetrischen Zinkbestimmung nach Schaffner,** von E. PROST und V. HASSREIDTER. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 166.)

Untersuchung des Einflusses von Eisen, Thonerde, Kieselsäure, Blei, Kalk und Mangan auf die titrimetrische Zinkbestimmung mittelst Schwefelnatrium. Dem am meisten gefürchteten nachteiligen Einflusse des Eisens läßt sich begegnen, wenn man dem sogenannten „Titer“ soviel Eisen zusetzt, als das betreffende Erz enthält. Im übrigen erscheint die SCHAFFNERSche Methode mit den in der Praxis üblichen Modifikationen als Normalmethode für industrielle Zinkbestimmungen in Erzen und Hüttenprodukten geeignet. Rich. Meyer.

**Über die Krystallform und Konstitution der Arsenkiese,** von MATS WEIBULL. (*Zeitschr. Kryst.* 20. 1—25.)

Die Resultate des Verfassers sind: 1. dafs der Arsenkies in Zusammensetzung und krystallographischen Konstanten an jedem Fundort verschiedene Typen zeigt; 2. dafs auch wohlausgebildete Krystalle von diesem Minerale oft Beimengungen von anderen Mineralien, wie Magnetit, Magnetkies, Kupferkies, Augit enthalten; 3. dafs die Konstitution aller reinen Eisenarsenkiese durch die Formel  $\text{Fe}(\text{S}, \text{As})_2$  ausgedrückt wird, doch so, dafs wenn man die in der Natur vorkommende Verbindung  $\text{FeSAs}$  als Normalarsenkies auffafst, in den Krystallen diese Verbindung von höchstens zehn Prozent  $\text{FeS}_2$  und der gleichen Menge  $\text{FeAs}_2$  substituiert werden kann; 4. dafs eine derartige Substitution in leicht ersichtlicher Weise auf die Krystallstruktur zurückwirkt, sowie auch in gewisser Beziehung zu den begleitenden Mineralien steht; 5. dafs bei den Kobaltarsenkiesen die Substitution des Eisens durch eine geringe Menge von Co und Ni eine ganz bestimmte gesetzmäßige Änderung der Konstanten bewirkt, und dafs die Konstitution wahrscheinlich durch die Formel  $(\text{Fe}, \text{CoNi})(\text{As}, \text{S})_2$  ausgedrückt wird. Hofmann.

**Chlorosulfid und Bromosulfid des Bleis,** von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 114. 298—301.)

Die durch Schwefelwasserstoff aus Chlorbleilösungen bei Gegenwart verdünnter Salzsäure entstehenden gelben, roten oder braunen Niederschläge hielt man bisher für Produkte von wechselnder Zusammensetzung. Es läßt sich aber ein Körper darstellen von der Formel  $\text{PbCl}_2\text{PbS}$ , entsprechend  $\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ . Er entsteht am besten, wenn man Schwefelwasserstoff über eine Lösung streichen läßt, die pro Liter 1.4 g  $\text{PbCl}_2$  und 10.4 g gasförmigen Chlorwasserstoff enthält. Anwendung feuchter Gefäße und Gegenwart von Salpetersäure sind zu vermeiden. Der Körper ist suspendiert zinnoberrot, nach dem Absitzen dunkler; er ist wenig

beständig, ebenso wie seine Bildungsweise wechselt. Ein gleichgefärbtes, beständigeres Bromosulfid  $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbS}$  ist analog zu erhalten aus einer Lösung von etwa 2 g  $\text{PbBr}_2$  und 37 g  $\text{HBr}$  pro Liter; wahrscheinlich existiert auch ein entsprechendes gleichfarbiges Jodosulfid.

Moraht.

**Über einige Eigenschaften der Wismutsäure**, von G. ANDRÉ. (*Comp. rend.* 114. 359—360.)

Durch Behandeln reiner Wismutsäure (*Compt. rend.* 113, 860) mit überschüssiger Kalilauge wurde kein neutrales Salz  $\text{KBiO}_3$ , sondern ein saures Salz von annähernd der Formel  $4\text{HBiO}_3 \cdot \text{KBiO}_3$  erhalten. Die Existenz einer wohldefinierten Verbindung  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oder  $\text{HBiO}_3$  ist nicht sicher, da alle bekannten Darstellungsmethoden komplexe Verbindungen ( $2\text{HBiO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HBiO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ ) lieferten und man keine Reagentien zur Trennung der Säure und des Anhydrits kennt, die nicht zugleich Zersetzung hervorrufen.

Moraht.

**Über ein Nitrosilikat des Silbers und die Existenz einer Nitrokieselsäure**, von G. ROUSSEAU und G. TITE. (*Compt. rend.* 114. 294—296.)

Beim Erhitzen von 1 Molekül Silbernitrat mit 1—2 Molekül Wasser und etwas Marmor in zugeschmolzenem Rohr auf  $200^\circ$  während 60 Stunden bilden sich neben Silberkarbonat rubinrote Krystalle von der Zusammensetzung  $3(2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{AgNO}_3$ . Sie sind zu betrachten als das Silbersalz einer Nitrokieselsäure  $7\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ . Vorteilhaft ist der Zusatz von etwas trockener Kieselsäure, sowie der Ersatz des Marmors durch Silberoxyd; durch stundenlanges Schmelzen von trockenem Silbernitrat und Kieselsäure im Silbertiegel bei  $350$ — $440^\circ$  entsteht das Salz. Bei Rotglut schmelzen die Krystalle unter Zersetzung:  $7\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 = 3(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2) + 4\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ . Sie sind in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, zersetzen sich aber beim Einengen; Salzsäure zersetzt das Salz augenblicklich; Salmiak zersetzt unter Bildung von Chlorsilber und Ammoniak. Chlorkalium scheint selbst bei  $100^\circ$  ohne Einwirkung; Jodkalium liefert Jodsilber, während sich aus dem Filtrat im Vacuum lange farblose Nadeln des Kalium-Nitrosilikats ausscheiden.

Moraht.

**Über die Herstellung und Beurteilung von reinem Platin**, von F. MYLIUS und F. FÖRSTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 665 ff.)

Es werden zunächst die in Deutschland wenig bekannten Methoden zur Scheidung der Platinmetalle von DEVILLE und STAS kurz beschrieben, sowie die günstigen Resultate dieser Methoden, welche die Autoren zur Analyse von Platinlegierungen und zur Erkennung geringer Verunreinigungen des Platins anwandten, hervorgehoben. Sodann wird eine neue Trennungsmethode des Platins beschrieben, welche auf Verflüchtigung desselben als Kohlenoxydplatinchlorid in einem Strom von Chlor und Kohlenoxyd bei  $238^\circ$  beruht, und welche sich namentlich zur Trennung und zum Nachweis kleiner Mengen von Rh, Ag, Ca, Pb und Zn eignet. Ferner wird eine noch nicht veröffentlichte Methode von FINKENER zur Darstellung ganz reinen Platins erwähnt, welche auf Umkrystallisieren von Natriumplatinchlorid unter Zusatz von etwas Soda beruht. Unter Benutzung dieser Methoden erhält man ein Platin in dem sich keine Verunreinigungen nachweisen lassen, das also nach den Erfahrungen der Autoren mindestens 99.99% Pt enthält. Eine von HERAEUS in Hanau gelieferte Probe (40 g) reinen Platins enthält nur eine nicht bestimmbare Spur Iridium und höchstens 0.001% Eisen.

Moraht.

beständig, ebenso wie seine Bildungsweise wechselt. Ein gleichgefärbtes, beständigeres Bromosulfid  $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbS}$  ist analog zu erhalten aus einer Lösung von etwa 2 g  $\text{PbBr}_2$  und 37 g  $\text{HBr}$  pro Liter; wahrscheinlich existiert auch ein entsprechendes gleichfarbiges Jodosulfid.

Moraht.

**Über einige Eigenschaften der Wismutsäure**, von G. ANDRÉ. (*Comp. rend.* 114. 359—360.)

Durch Behandeln reiner Wismutsäure (*Compt. rend.* 113, 860) mit überschüssiger Kalilauge wurde kein neutrales Salz  $\text{KBiO}_3$ , sondern ein saures Salz von annähernd der Formel  $4\text{HBiO}_3 \cdot \text{KBiO}_3$  erhalten. Die Existenz einer wohldefinierten Verbindung  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oder  $\text{HBiO}_3$  ist nicht sicher, da alle bekannten Darstellungsmethoden komplexe Verbindungen ( $2\text{HBiO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HBiO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ ) lieferten und man keine Reagentien zur Trennung der Säure und des Anhydrits kennt, die nicht zugleich Zersetzung hervorrufen.

Moraht.

**Über ein Nitrosilikat des Silbers und die Existenz einer Nitrokieselsäure**, von G. ROUSSEAU und G. TITE. (*Compt. rend.* 114. 294—296.)

Beim Erhitzen von 1 Molekül Silbernitrat mit 1—2 Molekül Wasser und etwas Marmor in zugeschmolzenem Rohr auf  $200^\circ$  während 60 Stunden bilden sich neben Silberkarbonat rubinrote Krystalle von der Zusammensetzung  $3(2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{AgNO}_3$ . Sie sind zu betrachten als das Silbersalz einer Nitrokieselsäure  $7\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ . Vorteilhaft ist der Zusatz von etwas trockener Kieselsäure, sowie der Ersatz des Marmors durch Silberoxyd; durch stundenlanges Schmelzen von trockenem Silbernitrat und Kieselsäure im Silbertiegel bei  $350$ — $440^\circ$  entsteht das Salz. Bei Rotglut schmelzen die Krystalle unter Zersetzung:  $7\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 = 3(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2) + 4\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ . Sie sind in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, zersetzen sich aber beim Einengen; Salzsäure zersetzt das Salz augenblicklich; Salmiak zersetzt unter Bildung von Chlorsilber und Ammoniak. Chlorkalium scheint selbst bei  $100^\circ$  ohne Einwirkung; Jodkalium liefert Jodsilber, während sich aus dem Filtrat im Vacuum lange farblose Nadeln des Kalium-Nitrosilikats ausscheiden.

Moraht.

**Über die Herstellung und Beurteilung von reinem Platin**, von F. MYLIUS und F. FÖRSTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 665 ff.)

Es werden zunächst die in Deutschland wenig bekannten Methoden zur Scheidung der Platinmetalle von DEVILLE und STAS kurz beschrieben, sowie die günstigen Resultate dieser Methoden, welche die Autoren zur Analyse von Platinlegierungen und zur Erkennung geringer Verunreinigungen des Platins anwandten, hervorgehoben. Sodann wird eine neue Trennungsmethode des Platins beschrieben, welche auf Verflüchtigung desselben als Kohlenoxydplatinchlorid in einem Strom von Chlor und Kohlenoxyd bei  $238^\circ$  beruht, und welche sich namentlich zur Trennung und zum Nachweis kleiner Mengen von Rh, Ag, Ca, Pb und Zn eignet. Ferner wird eine noch nicht veröffentlichte Methode von FINKENER zur Darstellung ganz reinen Platins erwähnt, welche auf Umkrystallisieren von Natriumplatinchlorid unter Zusatz von etwas Soda beruht. Unter Benutzung dieser Methoden erhält man ein Platin in dem sich keine Verunreinigungen nachweisen lassen, das also nach den Erfahrungen der Autoren mindestens 99.99% Pt enthält. Eine von HERAEUS in Hanau gelieferte Probe (40 g) reinen Platins enthält nur eine nicht bestimmbare Spur Iridium und höchstens 0.001% Eisen.

Moraht.

**Über die kolorimetrische Bestimmung des Eisens**, von M. L. LAPICQUE.  
(*Bull. soc. chim.* [3] 7, 8. 113—117.)

Verfasser hält trotz der Einwände von KRÜSS und MORAHT, sowie von RIBAN an der Zuverlässigkeit der Bestimmung des Eisens als Ferrisulfocyanat auf spektrokolorimetrischem Wege fest. Die Dissoziation dieses Salzes hat nach ihm keinen Einfluss, wenn man immer das Sulfocyanat im gleichen Verhältnis verwendet. Freie Schwefelsäure, selbst in größerer Menge, ist ohne Einfluss, ebensowenig Natriumsulfat und Kaliumsulfat. Der störende Einfluss der Phosphorsäure wird durch einen größeren Überschuss von freier Schwefelsäure beseitigt.

Hofmann.

**Über die Trennung und quantitative Bestimmung von Silber, Blei und Zink in aus Bleiglanz und Zinkblende zusammengesetzten Erzen**, von M. EMILE AUBIN. (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 8. 134—135.)

Mit rauchender Salpetersäure wird das Schwefelblei in Bleisulfat übergeführt. Im Filtrate bestimmt man Zn und Ag in gesonderten Portionen auf bekannte Weise. Durch Anwendung zweier gleichschwerer Filter, von denen das leere bei der Wägung zum Trieren des den Niederschlag Enthaltenden dient, will Verfasser das Veraschen vermeiden. Die Gangart wird bestimmt, indem man das gewogene Bleisulfat mit 20%igem alkalischen Natriumtartrat auszieht und das Ungelöste wägt.

Hofmann.

**Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromstrome**, von P. JANNASCH und P. ETZ. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 736 ff.)

Die früher zur Trennung von Bi und Cd sowie Bi und Pb (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 24. 3746 und 25. 124.) angewandte Methode wird auf das Woodsche Metall ausgedehnt. Kleine Schnitzel des Metalls wurden in verdünntem Königswasser gelöst, der Rückstand nach dem Eindampfen in salzsaurem Wasser gelöst, die Lösung mit  $H_2S$  gefällt und die Sulfide durch 3—4maliges Erhitzen im Bromluftstrom in Bromide verwandelt. Das im Schiffchen zurückbleibende Blei- und Kadmiumbromid werden durch Eindampfen mit Chlorwasser in die Chloride übergeführt, aus deren Lösung das Blei als Sulfat gefällt und bestimmt wird, während das Kadmium durch  $Na_2CO_3$  gefällt und als Oxyd gewogen wird. Die Lösung der flüchtigen Bromide von Bi und Sn wird zur Trockne verdampft, der Rückstand heftig geglüht und mit verd.  $HNO_3$  (1:3) ausgewaschen. Die Zinnsäure bleibt zurück, während das Wismut in Lösung geht, mit  $(NH_4)_2CO_3$  gefällt und als Oxyd gewogen wird. Noch genauer werden die Resultate, wenn das Metall durch Schmelzen mit Schwefel im  $CO_2$ -Strom direkt in die Sulfide verwandelt wird, die dann wie oben weiter behandelt werden.

Moraht.

**Elektrolytische Trennungen**, von EDGAR F. SMITH und D. L. WALLACE.  
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 779 ff.)

Bei Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln kann Gold aus seinen Doppelcyanlösungen bei Gegenwart überschüssigen Cyankaliums durch Elektrolyse gefällt und somit von anderen Metallen getrennt werden. Die Trennung gelingt gut vom Arsen, Molybdän und Wolfram. Ebenso lassen sich Gold, Kadmium, Silber und Quecksilber vom Osmium trennen. Da überschüssiges Ätzkali die Trennung von Gold und Wolfram hindert, die Silberabscheidung aber nicht stört, wurde versucht, Gold und Silber bei Gegenwart von Ätzkali zu trennen, doch ohne Erfolg; auch die versuchte Trennung von Gold und Quecksilber bei Gegenwart

**Über die kolorimetrische Bestimmung des Eisens**, von M. L. LAPICQUE.  
(*Bull. soc. chim.* [3] 7, 8. 113—117.)

Verfasser hält trotz der Einwände von KRÜSS und MORAHT, sowie von RIBAN an der Zuverlässigkeit der Bestimmung des Eisens als Ferrisulfocyanat auf spektrokolorimetrischem Wege fest. Die Dissoziation dieses Salzes hat nach ihm keinen Einfluss, wenn man immer das Sulfocyanat im gleichen Verhältnis verwendet. Freie Schwefelsäure, selbst in größerer Menge, ist ohne Einfluss, ebensowenig Natriumsulfat und Kaliumsulfat. Der störende Einfluss der Phosphorsäure wird durch einen größeren Überschuss von freier Schwefelsäure beseitigt.

Hofmann.

**Über die Trennung und quantitative Bestimmung von Silber, Blei und Zink in aus Bleiglanz und Zinkblende zusammengesetzten Erzen**, von M. EMILE AUBIN. (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 8. 134—135.)

Mit rauchender Salpetersäure wird das Schwefelblei in Bleisulfat übergeführt. Im Filtrate bestimmt man Zn und Ag in gesonderten Portionen auf bekannte Weise. Durch Anwendung zweier gleichschwerer Filter, von denen das leere bei der Wägung zum Trieren des den Niederschlag Enthaltenden dient, will Verfasser das Veraschen vermeiden. Die Gangart wird bestimmt, indem man das gewogene Bleisulfat mit 20%igem alkalischen Natriumtartrat auszieht und das Ungelöste wägt.

Hofmann.

**Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromstrome**, von P. JANNASCH und P. ETZ. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 736 ff.)

Die früher zur Trennung von Bi und Cd sowie Bi und Pb (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 24. 3746 und 25. 124.) angewandte Methode wird auf das Woodsche Metall ausgedehnt. Kleine Schnitzel des Metalls wurden in verdünntem Königswasser gelöst, der Rückstand nach dem Eindampfen in salzsaurem Wasser gelöst, die Lösung mit  $H_2S$  gefällt und die Sulfide durch 3—4maliges Erhitzen im Bromluftstrom in Bromide verwandelt. Das im Schiffchen zurückbleibende Blei- und Kadmiumbromid werden durch Eindampfen mit Chlorwasser in die Chloride übergeführt, aus deren Lösung das Blei als Sulfat gefällt und bestimmt wird, während das Kadmium durch  $Na_2CO_3$  gefällt und als Oxyd gewogen wird. Die Lösung der flüchtigen Bromide von Bi und Sn wird zur Trockne verdampft, der Rückstand heftig geglüht und mit verd.  $HNO_3$  (1:3) ausgewaschen. Die Zinnsäure bleibt zurück, während das Wismut in Lösung geht, mit  $(NH_4)_2CO_3$  gefällt und als Oxyd gewogen wird. Noch genauer werden die Resultate, wenn das Metall durch Schmelzen mit Schwefel im  $CO_2$ -Strom direkt in die Sulfide verwandelt wird, die dann wie oben weiter behandelt werden.

Moraht.

**Elektrolytische Trennungen**, von EDGAR F. SMITH und D. L. WALLACE.  
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 779 ff.)

Bei Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln kann Gold aus seinen Doppelcyanlösungen bei Gegenwart überschüssigen Cyankaliums durch Elektrolyse gefällt und somit von anderen Metallen getrennt werden. Die Trennung gelingt gut vom Arsen, Molybdän und Wolfram. Ebenso lassen sich Gold, Kadmium, Silber und Quecksilber vom Osmium trennen. Da überschüssiges Ätzkali die Trennung von Gold und Wolfram hindert, die Silberabscheidung aber nicht stört, wurde versucht, Gold und Silber bei Gegenwart von Ätzkali zu trennen, doch ohne Erfolg; auch die versuchte Trennung von Gold und Quecksilber bei Gegenwart

von Ätzkali lieferte ungenügende Resultate. Eine Trennung von Kadmium und Nickel in Cyankaliumlösung ist nur bei Anwesenheit freien Ätzkaliums möglich.

Moraht.

**Die Verwendung des elektrischen Stromes für trockene metallurgische Proben,** von W. BORCHERS. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* (1892) 133.)

Siehe Originalarbeit.

Rosenheim.

**Filtrir- und Dekantirapparat für chemische Laboratorien und Fabriken,** von W. SAULMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 165.)

Rich. Meyer.

**Meteoritenstudien,** von G. F. KUNZ und E. WEINSCHENK. (*Tschermaks min. petrgr. Mitteil.* 12. 177—185.)

Enthält die Beschreibung von Meteoriten verschiedenen Fundortes nach ihrer Struktur und chemischen Zusammensetzung.

Hofmann.

**Versuch einer Ordnung der Eruptivgesteine nach ihrem chemischen Bestande,** von HEINRICH OTTO LANG. (*Tschermaks min. petrgr. Mitteil.* 12. 199—252.)

Verfasser sucht eine taugliche Vergleichungsweise der Eruptivgesteine in chemischer Beziehung zu ermitteln und deren Ergebnisse in einer entsprechenden Anordnung derselben zum Ausdrucke zu bringen. Er betont dabei in erster Linie das Alkalienverhältnis, worunter er die Mengenverhältnisse der Feldspatbasen Kalk, Natron, Kali versteht; in zweiter Linie verwendet er als Einteilungsprinzip die Kieselsäuremenge.

Hofmann.

von Ätzkali lieferte ungenügende Resultate. Eine Trennung von Kadmium und Nickel in Cyankaliumlösung ist nur bei Anwesenheit freien Ätzkaliums möglich.

Moraht.

**Die Verwendung des elektrischen Stromes für trockene metallurgische Proben,** von W. BORCHERS. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* (1892) 133.)

Siehe Originalarbeit.

Rosenheim.

**Filtrir- und Dekantirapparat für chemische Laboratorien und Fabriken,** von W. SAULMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 165.)

Rich. Meyer.

**Meteoritenstudien,** von G. F. KUNZ und E. WEINSCHENK. (*Tschermaks min. petrgr. Mitteil.* 12. 177—185.)

Enthält die Beschreibung von Meteoriten verschiedenen Fundortes nach ihrer Struktur und chemischen Zusammensetzung.

Hofmann.

**Versuch einer Ordnung der Eruptivgesteine nach ihrem chemischen Bestande,** von HEINRICH OTTO LANG. (*Tschermaks min. petrgr. Mitteil.* 12. 199—252.)

Verfasser sucht eine taugliche Vergleichungsweise der Eruptivgesteine in chemischer Beziehung zu ermitteln und deren Ergebnisse in einer entsprechenden Anordnung derselben zum Ausdrucke zu bringen. Er betont dabei in erster Linie das Alkalienverhältnis, worunter er die Mengenverhältnisse der Feldspatbasen Kalk, Natron, Kali versteht; in zweiter Linie verwendet er als Einteilungsprinzip die Kieselsäuremenge.

Hofmann.

## Beurteilung und Wert von Mineralanalysen.

Von

C. RAMMELSBERG.

Der Zweck der Mineralanalyse ist die Kenntnis der Natur und der Mengenverhältnisse der Bestandteile eines Minerals, und da unter den Mineralien sehr verschiedene Arten unorganisch-chemischer Verbindungen und alle Elemente vertreten sind, bedarf es der Kenntnis zahlreicher analytischer Methoden, deren Wahl für einen gegebenen Fall sorgfältig erwogen werden muß. Nur lange Übung, Geduld und Sorgfalt bei der Ausführung einer Analyse verbürgen ein befriedigendes Resultat.

Die Trennungsmethoden sind unter Umständen sehr einfach, und das Resultat hängt fast bloß von einigen genauen Wägungen ab. Gewichtsverluste durch Glühen, Oxydations- oder Reduktionsversuche in Luft, Sauerstoff oder Wasserstoff gehören zu den einfachsten Methoden und liefern deshalb verhältnismäßig sehr genaue Resultate.

Die Form, in welcher ein Bestandteil zur Abscheidung und Wägung gelangt, ist sehr mannigfaltig. Nur wenige Elemente, wie Gold und Platin, gleichwie einige elektrolytisch abgeschiedene Metalle werden als solche bestimmt. Allein diese Fälle sind selten, denn in der Regel wird ein Element in Form einer Verbindung von wohlbekannter Zusammensetzung abgeschieden. Eine solche Verbindung wird gewöhnlich durch Fällung erhalten, sie bildet einen Niederschlag, der von der Flüssigkeit durch Filtrieren und Auswaschen getrennt wird.

Da aber absolute Unlöslichkeit keinem Körper zukommt, und die Natur der Flüssigkeit, aus welcher ein Niederschlag sich abscheidet, die Temperatur und die Zeitdauer von Einfluß sind, so müssen diese Umstände berücksichtigt werden, und Jeder macht die Erfahrung, wie schwer es fällt, bei krystallinen Niederschlägen bezüglich des Auswaschens den richtigen Zeitpunkt zu treffen.

Der Einfluß, den die in der Lösung bleibenden Stoffe auf die Fällung ausüben, macht sich vielfach geltend, und läßt sich nur unter gewissen Vorsichtsmaßregeln beseitigen.

Baryt läßt sich durch Schwefelsäure sehr gut bestimmen. Umgekehrt ist die Fällung durch ein Barytsalz, wenn die Flüssigkeit

## Beurteilung und Wert von Mineralanalysen.

Von

C. RAMMELSBERG.

Der Zweck der Mineralanalyse ist die Kenntniss der Natur und der Mengenverhältnisse der Bestandteile eines Minerals, und da unter den Mineralien sehr verschiedene Arten unorganisch-chemischer Verbindungen und alle Elemente vertreten sind, bedarf es der Kenntniss zahlreicher analytischer Methoden, deren Wahl für einen gegebenen Fall sorgfältig erwogen werden muß. Nur lange Übung, Geduld und Sorgfalt bei der Ausführung einer Analyse verbürgen ein befriedigendes Resultat.

Die Trennungsmethoden sind unter Umständen sehr einfach, und das Resultat hängt fast bloß von einigen genauen Wägungen ab. Gewichtsverluste durch Glühen, Oxydations- oder Reduktionsversuche in Luft, Sauerstoff oder Wasserstoff gehören zu den einfachsten Methoden und liefern deshalb verhältnismäßig sehr genaue Resultate.

Die Form, in welcher ein Bestandteil zur Abscheidung und Wägung gelangt, ist sehr mannigfaltig. Nur wenige Elemente, wie Gold und Platin, gleichwie einige elektrolytisch abgeschiedene Metalle werden als solche bestimmt. Allein diese Fälle sind selten, denn in der Regel wird ein Element in Form einer Verbindung von wohl-bekannter Zusammensetzung abgeschieden. Eine solche Verbindung wird gewöhnlich durch Fällung erhalten, sie bildet einen Niederschlag, der von der Flüssigkeit durch Filtrieren und Auswaschen getrennt wird.

Da aber absolute Unlöslichkeit keinem Körper zukommt, und die Natur der Flüssigkeit, aus welcher ein Niederschlag sich abscheidet, die Temperatur und die Zeitdauer von Einfluß sind, so müssen diese Umstände berücksichtigt werden, und Jeder macht die Erfahrung, wie schwer es fällt, bei krystallinischen Niederschlägen bezüglich des Auswaschens den richtigen Zeitpunkt zu treffen.

Der Einfluß, den die in der Lösung bleibenden Stoffe auf die Fällung ausüben, macht sich vielfach geltend, und läßt sich nur unter gewissen Vorsichtsmaßregeln beseitigen.

Baryt läßt sich durch Schwefelsäure sehr gut bestimmen. Umgekehrt ist die Fällung durch ein Barytsalz, wenn die Flüssigkeit

Salpetersäure, Eisenoxyd oder andere Metalloxyde enthält, durchaus kein reines Barytsulfat. So leicht sich Thonerde von Kalk oder Kalk von Magnesia trennen läßt, so schwer ist es, Thonerde von Magnesia zu trennen. Um Thonerde von Eisenoxyd durch Kalilauge zu trennen, bedarf es gewisser Handgriffe, ohne welche das Eisenoxyd immer etwas Thonerde zurückhält.

Da die einzelnen Stoffe in einer gewissen Reihenfolge zur Abscheidung gelangen, so nimmt die Schärfe der Bestimmung im Verlauf der Analyse ab, und es tritt dieser Fall z. B. bei den Alkalien in kompliziert zusammengesetzten Silikaten ein.

Keine Analyse ist absolut fehlerfrei. Je zahlreicher die Bestandteile und je schwieriger ihre Trennung, um so größer sind die Fehler und die unvermeidlichen Verluste, für deren erlaubte Grenze es keinen allgemeinen Maßstab giebt, da sie von der Natur der Verbindung und von der Menge der untersuchten Substanz abhängen. Niemals dürfen sie durch Rechnung eliminiert werden.

Allein selbst ein in der Gesamtmenge befriedigendes Resultat verbürgt nicht notwendig die Richtigkeit der Zahlen, d. h. die gelungene Trennung der Bestandteile, wie man bei Analysen von Anfängern zu erfahren oft Gelegenheit hat.

Die Schwierigkeit der Mineralanalyse wächst mit der Zahl der Bestandteile, wovon Glimmer und Turmalin Beispiele liefern. Sie ist nicht minder groß, wenn es sich um die Trennung solcher Elemente handelt, welche in ihrem chemischen Verhalten einander nahe stehen. Dahin gehören z. B. die Alkalimetalle, die Alkali-Erdmetalle, Arsen, Antimon und Zinn, Schwefel, Selen und Tellur. Endlich auch gewisse seltenere Elemente, für deren Trennung es bisher sogar noch an Methoden fehlt.

Daher ist die Analyse gewisser Minerale eine besonders schwere Aufgabe. Wir nennen nur Platinerz, Tellurerz, Fahlerz, fluorhaltige Phosphate und Silikate und die Verbindungen von Titan, Zirkonium, Thorium, Tantal, Niob und der Erd- und Yttriummetalle.

Die Ansprüche an die Genauigkeit einer Mineralanalyse sind also sehr verschieden, und während oft große Schärfe der Resultate gefordert werden kann, hat man sich bisweilen mit bloßen Annäherungen zu begnügen.

---

Jedes Mineral ist eine chemische Verbindung. Seine Analyse muß dieselbe zum Ausdruck bringen, die relativen Mengen der Bestandteile müssen dem Gesetze der einfachen Proportionen gemäß

Salpetersäure, Eisenoxyd oder andere Metalloxyde enthält, durchaus kein reines Barytsulfat. So leicht sich Thonerde von Kalk oder Kalk von Magnesia trennen läßt, so schwer ist es, Thonerde von Magnesia zu trennen. Um Thonerde von Eisenoxyd durch Kalilauge zu trennen, bedarf es gewisser Handgriffe, ohne welche das Eisenoxyd immer etwas Thonerde zurückhält.

Da die einzelnen Stoffe in einer gewissen Reihenfolge zur Abscheidung gelangen, so nimmt die Schärfe der Bestimmung im Verlauf der Analyse ab, und es tritt dieser Fall z. B. bei den Alkalien in kompliziert zusammengesetzten Silikaten ein.

Keine Analyse ist absolut fehlerfrei. Je zahlreicher die Bestandteile und je schwieriger ihre Trennung, um so größer sind die Fehler und die unvermeidlichen Verluste, für deren erlaubte Grenze es keinen allgemeinen Maßstab giebt, da sie von der Natur der Verbindung und von der Menge der untersuchten Substanz abhängen. Niemals dürfen sie durch Rechnung eliminiert werden.

Allein selbst ein in der Gesamtmenge befriedigendes Resultat verbürgt nicht notwendig die Richtigkeit der Zahlen, d. h. die gelungene Trennung der Bestandteile, wie man bei Analysen von Anfängern zu erfahren oft Gelegenheit hat.

Die Schwierigkeit der Mineralanalyse wächst mit der Zahl der Bestandteile, wovon Glimmer und Turmalin Beispiele liefern. Sie ist nicht minder groß, wenn es sich um die Trennung solcher Elemente handelt, welche in ihrem chemischen Verhalten einander nahe stehen. Dahin gehören z. B. die Alkalimetalle, die Alkali-Erdmetalle, Arsen, Antimon und Zinn, Schwefel, Selen und Tellur. Endlich auch gewisse seltenere Elemente, für deren Trennung es bisher sogar noch an Methoden fehlt.

Daher ist die Analyse gewisser Minerale eine besonders schwere Aufgabe. Wir nennen nur Platinerz, Tellurerz, Fahlerz, fluorhaltige Phosphate und Silikate und die Verbindungen von Titan, Zirkonium, Thorium, Tantal, Niob und der Erd- und Yttriummetalle.

Die Ansprüche an die Genauigkeit einer Mineralanalyse sind also sehr verschieden, und während oft große Schärfe der Resultate gefordert werden kann, hat man sich bisweilen mit bloßen Annäherungen zu begnügen.

---

Jedes Mineral ist eine chemische Verbindung. Seine Analyse muß dieselbe zum Ausdruck bringen, die relativen Mengen der Bestandteile müssen dem Gesetze der einfachen Proportionen gemäß

in einfachen unzweifelhaften Atomverhältnissen zu einander stehen, und die gefundenen Zahlen dürfen von den berechneten nur so weit abweichen, als die unvermeidlichen Versuchsfehler dies mit sich bringen.

Jedes Mineral ist, wie gesagt, eine chemische Verbindung und hat als solche eine unveränderliche Zusammensetzung, allein chemische Verbindungen bilden sich und erleiden Zersetzungen. Die Bildung der Minerale ist ohne unser Zuthun erfolgt, und wir können darüber nur Vermutungen hegen. Soviel aber darf als feststehend gelten, daß bei der Bildung der Minerale dieselben Kräfte thätig waren, wie bei derjenigen künstlicher Verbindungen. Dafür zeugt die Synthese von Mineralen, welche eine immer gröfsere Ausdehnung gewinnt, und die Hoffnung erweckt, es werde gelingen, alle Minerale künstlich darzustellen. Freilich können wir nicht über so grofse Massen und Zeiträume verfügen und müssen uns mit kleinen Mengen und mit oft winzigen Krystallen begnügen.

Die Bildungsweise der Minerale und die Art ihres Vorkommens sind nun die Ursache, daß wir viele nicht im Zustande der Reinheit finden, was sich in ihrem Ansehen nicht immer verrät.

War ein Mineral aus einer geschmolzenen Masse bei sinkender Temperatur auskrystallisiert, und erfolgte gleichzeitig die Ausscheidung anderer Metalle aus derselben Grundmasse, so wurden Partikel von diesen in die Krystalle des zuerst ausgeschiedenen eingeschlossen.

Leucitkrystalle der Vesuvlaven schliessen oft Augitkrystalle ein.

Sehr viele Minerale sind auf nassem Wege entstanden durch das Zusammentreten von sehr verdünnten wässerigen Lösungen verschiedenartiger Stoffe, wodurch sich schwerer lösliche bildeten, welche sich ausschieden und im Verlauf langer Zeiträume sich zu gröfseren Krystallen ausbildeten. Alle Gangmineralien entstanden ohne Zweifel auf diese Art. Ihre Bildung ist dieselbe wie die unserer Niederschläge, nur erfolgte sie aus sehr verdünnten Lösungen und innerhalb sehr grofser Zeiträume.

Hierbei konnte es nicht fehlen, daß die Krystalle durch andere Verbindungen, die in den Flüssigkeiten enthalten waren, oder sich gleichzeitig bildeten, verunreinigt wurden; sie schlossen fremde Minerale ein, wie künstliche Krystalle Stoffe der Mutterlauge in sich aufnehmen.

Quarzkrystalle (Bergkrystall) schliessen Rutil, Eisenglanz, Chlorit ein. Die Krystalle von Staurolit umschliessen solche von Cyanit

in einfachen unzweifelhaften Atomverhältnissen zu einander stehen, und die gefundenen Zahlen dürfen von den berechneten nur so weit abweichen, als die unvermeidlichen Versuchsfehler dies mit sich bringen.

Jedes Mineral ist, wie gesagt, eine chemische Verbindung und hat als solche eine unveränderliche Zusammensetzung, allein chemische Verbindungen bilden sich und erleiden Zersetzungen. Die Bildung der Minerale ist ohne unser Zuthun erfolgt, und wir können darüber nur Vermutungen hegen. Soviel aber darf als feststehend gelten, daß bei der Bildung der Minerale dieselben Kräfte thätig waren, wie bei derjenigen künstlicher Verbindungen. Dafür zeugt die Synthese von Mineralen, welche eine immer gröfsere Ausdehnung gewinnt, und die Hoffnung erweckt, es werde gelingen, alle Minerale künstlich darzustellen. Freilich können wir nicht über so grofse Massen und Zeiträume verfügen und müssen uns mit kleinen Mengen und mit oft winzigen Krystallen begnügen.

Die Bildungsweise der Minerale und die Art ihres Vorkommens sind nun die Ursache, daß wir viele nicht im Zustande der Reinheit finden, was sich in ihrem Ansehen nicht immer verrät.

War ein Mineral aus einer geschmolzenen Masse bei sinkender Temperatur auskrystallisiert, und erfolgte gleichzeitig die Ausscheidung anderer Metalle aus derselben Grundmasse, so wurden Partikel von diesen in die Krystalle des zuerst ausgeschiedenen eingeschlossen.

Leucitkrystalle der Vesuvlaven schliessen oft Augitkrystalle ein.

Sehr viele Minerale sind auf nassem Wege entstanden durch das Zusammentreten von sehr verdünnten wässerigen Lösungen verschiedenartiger Stoffe, wodurch sich schwerer lösliche bildeten, welche sich ausschieden und im Verlauf langer Zeiträume sich zu gröfseren Krystallen ausbildeten. Alle Gangmineralien entstanden ohne Zweifel auf diese Art. Ihre Bildung ist dieselbe wie die unserer Niederschläge, nur erfolgte sie aus sehr verdünnten Lösungen und innerhalb sehr grofser Zeiträume.

Hierbei konnte es nicht fehlen, daß die Krystalle durch andere Verbindungen, die in den Flüssigkeiten enthalten waren, oder sich gleichzeitig bildeten, verunreinigt wurden; sie schlossen fremde Minerale ein, wie künstliche Krystalle Stoffe der Mutterlauge in sich aufnehmen.

Quarzkrystalle (Bergkrystall) schliessen Rutil, Eisenglanz, Chlorit ein. Die Krystalle von Staurolit umschliessen solche von Cyanit

und von Quarz. Die grossen Analcimkrystalle von der Seiferalp haben einen Kern von Apophyllit.

Dünnschliffe zeigen unter dem Mikroskop, wie häufig scheinbar reine Minerale fremde einschliessen.

Während wir künstliche Krystalle durch Umkrystallisieren reinigen, müssen wir die Minerale zur Untersuchung nehmen, so wie sie sind.

Infolge jener Bildungsweise sind viele Minerale neben- und durcheinander krystallisiert. Dann gilt es ein sorgfältiges Auslesen unter Beihülfe der Lupe, wobei keine Mühe gespart werden darf. Dafs durchsichtige und helle Substanzen mehr Garantie für ihre Reinheit bieten als dunkle, aufgewachsene Krystalle mehr als eingewachsene, ist selbstverständlich.

Als brauchbar für die Analyse mufs das Material gelten, was dem Auge, auch mit Zuziehung der Lupe, als rein erscheint.

Da sich aber die Gegenwart fremder Minerale trotzdem nicht vermeiden läfst, so giebt eine einzelne, wenn auch höchst sorgfältige Analyse eines Minerals noch keinen sicheren Anhalt für seine chemische Natur. Es wird in neuerer Zeit auf die Unfehlbarkeit solcher einzelnen Analysen oft ein ungehörlicher Wert gelegt, sie dienen der Berechnung als Grundlage, was nicht zu billigen ist. Es bedarf vergleichende Analysen des Minerals von verschiedenen Fundorten, um die störenden Einflüsse der Beimengungen ebenso wie die Fehler der Versuche zu erkennen und zu beseitigen. Gestattet es die chemische Natur des fremden Körpers, ihn bei der Rechnung in Abzug zu bringen, so ist dies natürlich von grossem Vorteil, unerläfslich aber ist bei Beurteilung der Analyse die Berücksichtigung seiner Begleiter.

Liegt schon in der Bildung der Minerale ein Moment, welcher bei der Wahl des Materials zur Analyse zur Vorsicht mahnt, so liegt ein ebensogrofses in ihrer Zersetzung, denn gleichwie alle chemischen Verbindungen sind auch die Minerale der Zersetzung unterworfen, und es giebt nur wenige, deren chemische Natur den überall einwirkenden Agentien widersteht.

Die räumlich gröfseren Massen von Mineralen und Mineralgemengen, die Gesteine, tragen vielfach die Merkmale chemischer Veränderungen an sich, welche als Verwitterung bezeichnet werden.

Jene Agentien, deren sich die Natur zur Zersetzung der Minerale bedient, sind sets und überall Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure, und nur an vulkanischen Eruptivstellen treten noch einige andere

und von Quarz. Die grossen Analcimkrystalle von der Seifseralp haben einen Kern von Apophyllit.

Dünnschliffe zeigen unter dem Mikroskop, wie häufig scheinbar reine Minerale fremde einschliessen.

Während wir künstliche Krystalle durch Umkrystallisieren reinigen, müssen wir die Minerale zur Untersuchung nehmen, so wie sie sind.

Infolge jener Bildungsweise sind viele Minerale neben- und durcheinander krystallisiert. Dann gilt es ein sorgfältiges Auslesen unter Beihülfe der Lupe, wobei keine Mühe gespart werden darf. Dafs durchsichtige und helle Substanzen mehr Garantie für ihre Reinheit bieten als dunkle, aufgewachsene Krystalle mehr als eingewachsene, ist selbstverständlich.

Als brauchbar für die Analyse mufs das Material gelten, was dem Auge, auch mit Zuziehung der Lupe, als rein erscheint.

Da sich aber die Gegenwart fremder Minerale trotzdem nicht vermeiden läfst, so giebt eine einzelne, wenn auch höchst sorgfältige Analyse eines Minerals noch keinen sicheren Anhalt für seine chemische Natur. Es wird in neuerer Zeit auf die Unfehlbarkeit solcher einzelnen Analysen oft ein ungebührlicher Wert gelegt, sie dienen der Berechnung als Grundlage, was nicht zu billigen ist. Es bedarf vergleichende Analysen des Minerals von verschiedenen Fundorten, um die störenden Einflüsse der Beimengungen ebenso wie die Fehler der Versuche zu erkennen und zu beseitigen. Gestattet es die chemische Natur des fremden Körpers, ihn bei der Rechnung in Abzug zu bringen, so ist dies natürlich von grossem Vorteil, unerläfslich aber ist bei Beurteilung der Analyse die Berücksichtigung seiner Begleiter.

Liegt schon in der Bildung der Minerale ein Moment, welcher bei der Wahl des Materials zur Analyse zur Vorsicht mahnt, so liegt ein ebensogrofses in ihrer Zersetzung, denn gleichwie alle chemischen Verbindungen sind auch die Minerale der Zersetzung unterworfen, und es giebt nur wenige, deren chemische Natur den überall einwirkenden Agentien widersteht.

Die räumlich gröfseren Massen von Mineralen und Mineralgemengen, die Gesteine, tragen vielfach die Merkmale chemischer Veränderungen an sich, welche als Verwitterung bezeichnet werden.

Jene Agentien, deren sich die Natur zur Zersetzung der Minerale bedient, sind sets und überall Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure, und nur an vulkanischen Eruptivstellen treten noch einige andere

hinzu. Die Zersetzungsprozesse nehmen mit dem Erscheinen des flüssigen Wassers auf der Erde ihren Anfang, sie erstrecken sich in die Tiefe, soweit sie jenen Agentien zugänglich ist, sie nehmen stetig ihren Fortgang, wiewohl sie an einem einzelnen Punkt für die kurze Beobachtungsdauer des Menschen sich der Wahrnehmung entziehen.

Wir sind heutzutage überzeugt, daß die sedimentären Gesteine, jene in allen Formationen wiederkehrenden Massen von Kalkstein, Thon und Sandstein, aus der mechanischen und chemischen Umwandlung älterer krystallinischer Gesteine hervorgegangen sind. Wir sehen noch fortdauernd Granite und Laven verwittern, wir müssen die Kulturfähigkeit des Bodens, die den Pflanzen in löslicher Form zugeführten Mineralstoffe der Verwitterung tiefer liegender Minerale zuschreiben.

Das Wasser übt nicht bloß eine lösende und fortführende Wirkung aus, sondern es wirkt durch seinen Gehalt an Kohlensäure auf viele Minerale zersetzend, und wird durch den Stoffgehalt unterstützt, der zu Wechselzersetzungen Anlaß giebt. Absolut rein ist das Wasser niemals, und *tales sunt aquæ, qualis est terra, per quam fluunt*.

Wenn ein Mineral eine Zersetzung erleidet, so bildet sich wenigstens eine neue Verbindung, welche mit dem unzersetzten Teil gemengt bleibt, so lange bis der Prozeß sich vollendet hat. Diese neue Verbindung ist immer viel schwerer löslich, viel weniger angreifbar als die frühere, man könnte sie in der Sprache der älteren Chemie als ein *caput mortuum* bezeichnen.

Wir kennen künstliche Verbindungen, welche mit Beibehaltung ihrer Krystallform ihre chemische Natur verändert haben. Dasselbe ist im Mineralreich der Fall, und die sogenannten Pseudomorphosen, Krystalle, deren Form und Zusammensetzung im Widerspruch stehen, sind längst nicht mehr bloße Kuriosa, sondern wichtige Belege für die Kenntnis der Zersetzungserscheinungen im Mineralreich geworden. Aber sie machen nur einen verschwindend kleinen Teil der Umwandlungen aus, welche ganze große Massen erfahren haben und für die Geologie von größter Bedeutung sind.

Thon ist das Endprodukt der Zersetzung thonerdehaltiger Silikate, Feldspath, Glimmer, Augit u. s. w. Serpentin ist aus der Umwandlung magnesiareicher Silikate, Olivin u. s. w. hervorgegangen.

Die Rolle, welche das Wasser spielt, beschränkt sich zuweilen auf eine bloße Hydratbildung und erscheint dann als der erste Schritt zu weiterem Angriff.

hinzu. Die Zersetzungsprozesse nehmen mit dem Erscheinen des flüssigen Wassers auf der Erde ihren Anfang, sie erstrecken sich in die Tiefe, soweit sie jenen Agentien zugänglich ist, sie nehmen stetig ihren Fortgang, wiewohl sie an einem einzelnen Punkt für die kurze Beobachtungsdauer des Menschen sich der Wahrnehmung entziehen.

Wir sind heutzutage überzeugt, daß die sedimentären Gesteine, jene in allen Formationen wiederkehrenden Massen von Kalkstein, Thon und Sandstein, aus der mechanischen und chemischen Umwandlung älterer krystallinischer Gesteine hervorgegangen sind. Wir sehen noch fortdauernd Granite und Laven verwittern, wir müssen die Kulturfähigkeit des Bodens, die den Pflanzen in löslicher Form zugeführten Mineralstoffe der Verwitterung tiefer liegender Minerale zuschreiben.

Das Wasser übt nicht bloß eine lösende und fortführende Wirkung aus, sondern es wirkt durch seinen Gehalt an Kohlensäure auf viele Minerale zersetzend, und wird durch den Stoffgehalt unterstützt, der zu Wechselzersetzungen Anlaß giebt. Absolut rein ist das Wasser niemals, und *tales sunt aquæ, qualis est terra, per quam fluunt*.

Wenn ein Mineral eine Zersetzung erleidet, so bildet sich wenigstens eine neue Verbindung, welche mit dem unzersetzten Teil gemengt bleibt, so lange bis der Prozeß sich vollendet hat. Diese neue Verbindung ist immer viel schwerer löslich, viel weniger angreifbar als die frühere, man könnte sie in der Sprache der älteren Chemie als ein *caput mortuum* bezeichnen.

Wir kennen künstliche Verbindungen, welche mit Beibehaltung ihrer Krystallform ihre chemische Natur verändert haben. Dasselbe ist im Mineralreich der Fall, und die sogenannten Pseudomorphosen, Krystalle, deren Form und Zusammensetzung im Widerspruch stehen, sind längst nicht mehr bloße Kuriosa, sondern wichtige Belege für die Kenntnis der Zersetzungserscheinungen im Mineralreich geworden. Aber sie machen nur einen verschwindend kleinen Teil der Umwandlungen aus, welche ganze große Massen erfahren haben und für die Geologie von größter Bedeutung sind.

Thon ist das Endprodukt der Zersetzung thonerdehaltiger Silikate, Feldspath, Glimmer, Augit u. s. w. Serpentin ist aus der Umwandlung magnesiareicher Silikate, Olivin u. s. w. hervorgegangen.

Die Rolle, welche das Wasser spielt, beschränkt sich zuweilen auf eine bloße Hydratbildung und erscheint dann als der erste Schritt zu weiterem Angriff.

Villarsit ist Olivinhydrat; der von Snarum ist  $3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{aq}$ , der von Traversella  $2\text{Mg}_7\text{SiO}_4 + \text{aq}$ . Chlorophyllit ist nichts weiter als Kordierit, welcher 4—7% Wasser aufgenommen hat.

Wird aber die Wirkung des Wassers von Kohlensäure unterstützt, so ist sie eine tiefer eingreifende. Ihr unterliegen vor allem die Silikate, und da wirkt sie wie jede Säure: es werden die stärkeren Basen, die Alkalien, Kalk, Eisenoxydul ausgezogen und als Carbonate fortgeführt, auch ein Teil der Kieselsäure geht in Lösung; darum enthalten alle Wasser die für die Pflanzenwelt erforderliche Kieselsäure. Krystallisiert oder amorph, als Quarz oder Opal scheidet sie sich ab, setzt sich an die Stelle der Pflanzensubstanz im versteinerten Holz oder krystallisiert auf Braunkohle.

Die fortgeschrittene Umwandlung eines Minerals giebt sich schon in seinem Ansehen zu erkennen. Farbe, Glanz, Härte sind verändert. Hat der Prozess aber erst begonnen, so ist es schwer, ihn wahrzunehmen. Die Analyse eines solchen Minerals kann kein richtiges Resultat liefern, denn sie bezieht sich auf ein Gemenge. Findet sich in einem sonst wasserfreien Minerale eine gewisse Menge Wasser, so hat man es mit einer nicht mehr ursprünglichen Substanz zu thun, und die Analyse von Silikaten dieser Art wird immer einen Mangel an Basen ergeben, wofür zahlreiche Beweise vorliegen.

Jeder Mineralchemiker hat die Pflicht, auf die morphologische Beschaffenheit des zu untersuchenden Materials genau zu achten, und nicht voreilig aus Analysen Schlüsse zu ziehen, welche keinen Wert haben, weil sie nicht von reinen Substanzen, sondern von teilweise zersetzten erhalten sind. Auch hier ist wieder mit allem Nachdruck darauf hinzuweisen: Nicht die einzelne Analyse eines Minerals von einem einzelnen Fundort führt zur sichern Kenntnis seiner Zusammensetzung, sondern nur eine Reihe vergleichender Versuche von verschiedenen Abänderungen.

Groß ist die Zahl angeblich neuer Minerale, deren Existenz nur auf einer Analyse an einem morphologisch kaum definierten Material beruht, wie sie sich beispielsweise in *Thomsons Outlines of Mineralogy* finden. Nicht wenige früher mit eigenen Namen belegte Minerale haben sich bei genauerer Prüfung als mehr oder weniger zersetzte, längst bekannte, herausgestellt.

Amphodelit, Bytownit, Diploit, Indianit, Latrobit, Polyargit, Rosellan, Wilsonit sind nichts weiter als Anorthit in mehr oder minder zersetztem Zustande.

Aspasiolith, Bonsdorffit, Chlorophyllit, Fahlunit, Gigantolith,

Villarsit ist Olivinhydrat; der von Snarum ist  $3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{aq}$ , der von Traversella  $2\text{Mg}_7\text{SiO}_4 + \text{aq}$ . Chlorophyllit ist nichts weiter als Kordierit, welcher 4—7% Wasser aufgenommen hat.

Wird aber die Wirkung des Wassers von Kohlensäure unterstützt, so ist sie eine tiefer eingreifende. Ihr unterliegen vor allem die Silikate, und da wirkt sie wie jede Säure: es werden die stärkeren Basen, die Alkalien, Kalk, Eisenoxydul ausgezogen und als Carbonate fortgeführt, auch ein Teil der Kieselsäure geht in Lösung; darum enthalten alle Wasser die für die Pflanzenwelt erforderliche Kieselsäure. Krystallisiert oder amorph, als Quarz oder Opal scheidet sie sich ab, setzt sich an die Stelle der Pflanzensubstanz im versteinerten Holz oder krystallisiert auf Braunkohle.

Die fortgeschrittene Umwandlung eines Minerals giebt sich schon in seinem Ansehen zu erkennen. Farbe, Glanz, Härte sind verändert. Hat der Prozess aber erst begonnen, so ist es schwer, ihn wahrzunehmen. Die Analyse eines solchen Minerals kann kein richtiges Resultat liefern, denn sie bezieht sich auf ein Gemenge. Findet sich in einem sonst wasserfreien Minerale eine gewisse Menge Wasser, so hat man es mit einer nicht mehr ursprünglichen Substanz zu thun, und die Analyse von Silikaten dieser Art wird immer einen Mangel an Basen ergeben, wofür zahlreiche Beweise vorliegen.

Jeder Mineralchemiker hat die Pflicht, auf die morphologische Beschaffenheit des zu untersuchenden Materials genau zu achten, und nicht voreilig aus Analysen Schlüsse zu ziehen, welche keinen Wert haben, weil sie nicht von reinen Substanzen, sondern von teilweise zersetzten erhalten sind. Auch hier ist wieder mit allem Nachdruck darauf hinzuweisen: Nicht die einzelne Analyse eines Minerals von einem einzelnen Fundort führt zur sichern Kenntnis seiner Zusammensetzung, sondern nur eine Reihe vergleichender Versuche von verschiedenen Abänderungen.

Groß ist die Zahl angeblich neuer Minerale, deren Existenz nur auf einer Analyse an einem morphologisch kaum definierten Material beruht, wie sie sich beispielsweise in *Thomsons Outlines of Mineralogy* finden. Nicht wenige früher mit eigenen Namen belegte Minerale haben sich bei genauerer Prüfung als mehr oder weniger zersetzte, längst bekannte, herausgestellt.

Amphodelit, Bytownit, Diploit, Indianit, Latrobit, Polyargit, Rosellan, Wilsonit sind nichts weiter als Anorthit in mehr oder minder zersetztem Zustande.

Aspasiolith, Bonsdorffit, Chlorophyllit, Fahlunit, Gigantolith,

Weissit, Pinit sind Zersetzungsprodukte von Cordierit, die der Glimmerbildung zustreben.

Die Analyse dichter und erdiger Substanzen kann nur einen sehr bedingten Wert haben.

Zu welchen falschen Hypothesen die Nichtbeachtung der mineralischen Zersetzungsprozesse geführt hat, davon giebt SCHEERERS sogenannte polymere Isomorphie ein Beispiel, wonach RO, insbesondere MgO ohne Formänderung der Verbindung durch 3Mol, Wasser ersetzt werden kann. SCHEERER hatte bei Kragerö ein Mineral von der Form des Kordierit gefunden und Aspasiolith genannt. Der Kern der Krystalle war unveränderter Kordierit, und die Analyse beider führte ihn zu jener Hypothese. Bei Snarum kommen große Krystalle von Serpentin in der Form des Olivins vor, woraus SCHEERER die Isomorphie beider herleitete. Erst später fand man im Innern dieser Krystalle den unveränderten Olivin, aus dessen Zersetzung der Serpentin entstanden ist, während die extrahierte Magnesia als Magnesit sich in der Umgebung absetzte.

Seit DAMOUR zeigte, daß das Euklas chemisch gebundenes Wasser enthält und ich dasselbe im Glimmer, Turmalin, Dioptas u. a. nachwies, hat man in letzter Zeit kleine Wassergehalte als wesentlich, als chemisch gebunden ansehen wollen, und in die Formeln aufgenommen.

Das Kordierit ist ursprünglich gewiß wasserfrei, allein, wie schon angeführt, zur Aufnahme von Wasser und weiterer Zusetzung sehr geneigt. Ohne Rücksicht hierauf, ohne zu bemerken, daß wir im Chlorophyllit längst einen wasserhaltigen Kordierit kennen, hat kürzlich FARRINGTON 1.5—1.8% Wasser, die er im Kordierit fand, für chemisch gebunden erklärt, und eine komplizierte Formel für das Mineral aufgestellt.

Amblygonit ist ein fluorhaltiges Lithion-Thonerdephosphat, in welchem  $\text{Li} : \text{AlA} : \text{P} : \text{Fl} : \text{O} = 2 : 1 : 2 : 2 : 8$  ist, und dessen Fluorgehalt hiernach 12.8% beträgt. Daß von mir und von PENFIELD etwas weniger gefunden ist (11.3 und 11.7%), darf nicht befremden. PISANI und ich fanden 0—0.14% Wasser, KOBELL und PENFIELD 0.7—2%, während die Menge des Fluors noch immer 11—9% betrug.

Wir besitzen aber von KOBELL, PISANI und PENFIELD auch Analysen des Amblygonits von Hebron, Auburn, Paris, Brancheville, und Montebrias (an welchem Orte das Mineral mit normalem Fluor- und geringem Wassergehalt untersucht ist), in denen die Menge des

Weissit, Pinit sind Zersetzungsprodukte von Cordierit, die der Glimmerbildung zustreben.

Die Analyse dichter und erdiger Substanzen kann nur einen sehr bedingten Wert haben.

Zu welchen falschen Hypothesen die Nichtbeachtung der mineralischen Zersetzungsprozesse geführt hat, davon giebt SCHEERERS sogenannte polymere Isomorphie ein Beispiel, wonach RO, insbesondere MgO ohne Formänderung der Verbindung durch 3Mol, Wasser ersetzt werden kann. SCHEERER hatte bei Kragerö ein Mineral von der Form des Kordierit gefunden und Aspasiolith genannt. Der Kern der Krystalle war unveränderter Kordierit, und die Analyse beider führte ihn zu jener Hypothese. Bei Snarum kommen große Krystalle von Serpentin in der Form des Olivins vor, woraus SCHEERER die Isomorphie beider herleitete. Erst später fand man im Innern dieser Krystalle den unveränderten Olivin, aus dessen Zersetzung der Serpentin entstanden ist, während die extrahierte Magnesia als Magnesit sich in der Umgebung absetzte.

Seit DAMOUR zeigte, daß das Euklas chemisch gebundenes Wasser enthält und ich dasselbe im Glimmer, Turmalin, Dioptas u. a. nachwies, hat man in letzter Zeit kleine Wassergehalte als wesentlich, als chemisch gebunden ansehen wollen, und in die Formeln aufgenommen.

Das Kordierit ist ursprünglich gewiß wasserfrei, allein, wie schon angeführt, zur Aufnahme von Wasser und weiterer Zusetzung sehr geneigt. Ohne Rücksicht hierauf, ohne zu bemerken, daß wir im Chlorophyllit längst einen wasserhaltigen Kordierit kennen, hat kürzlich FARRINGTON 1.5—1.8% Wasser, die er im Kordierit fand, für chemisch gebunden erklärt, und eine komplizierte Formel für das Mineral aufgestellt.

Amblygonit ist ein fluorhaltiges Lithion-Thonerdephosphat, in welchem  $\text{Li} : \text{AlA} : \text{P} : \text{Fl} : \text{O} = 2 : 1 : 2 : 2 : 8$  ist, und dessen Fluorgehalt hiernach 12.8% beträgt. Daß von mir und von PENFIELD etwas weniger gefunden ist (11.3 und 11.7%), darf nicht befremden. PISANI und ich fanden 0—0.14% Wasser, KOBELL und PENFIELD 0.7—2%, während die Menge des Fluors noch immer 11—9% betrug.

Wir besitzen aber von KOBELL, PISANI und PENFIELD auch Analysen des Amblygonits von Hebron, Auburn, Paris, Brancheville, und Montebrias (an welchem Orte das Mineral mit normalem Fluor- und geringem Wassergehalt untersucht ist), in denen die Menge des

Fluors von 6% allmählich auf 1.75 sinkt, während die des Wassers von 3.5 auf 6.6% steigt.

Eine unbefangene Betrachtung kommt zu dem Schlufs, dafs die Substanz des Amblygonits einer Umwandlung fähig ist, bei welcher Fluor fortgeführt und Wasser aufgenommen wird, indem das Fluoraluminium allmählich zu Aluminiumhydroxyd wird.

Ganz anders stellt sich PENFIELD die Sache vor: Er glaubt, alle diese fluorarmen und wasserreichen Abänderungen seien ursprüngliche Bildungen, und stellt die Hypothese auf, Fluor werde durch Hydroxyl vertreten.

Ich erkläre diese Hypothese für ganz unchemisch. Fluorkalium und Kaliumhydroxyd sind Verbindungen ganz verschiedener Art, und ich kann die beliebte Aufnahme des Hydroxyls in Mineralformeln nicht billigen.

Der Zweck dieser Zeilen, welche im Grunde nichts Neues enthalten, ist, jüngere Chemiker darauf hinzuweisen, dafs eine Mineralanalyse nicht blofs die Fähigkeit voraussetzt, analytische Methoden richtig anzuwenden, sondern auch eine sorgfältige Rücksicht auf die Beschaffenheit des Materials erfordert, wenn sie ihren Zweck erfüllen soll.

Fluors von 6% allmählich auf 1.75 sinkt, während die des Wassers von 3.5 auf 6.6% steigt.

Eine unbefangene Betrachtung kommt zu dem Schlufs, dafs die Substanz des Amblygonits einer Umwandlung fähig ist, bei welcher Fluor fortgeführt und Wasser aufgenommen wird, indem das Fluoraluminium allmählich zu Aluminiumhydroxyd wird.

Ganz anders stellt sich PENFIELD die Sache vor: Er glaubt, alle diese fluorarmen und wasserreichen Abänderungen seien ursprüngliche Bildungen, und stellt die Hypothese auf, Fluor werde durch Hydroxyl vertreten.

Ich erkläre diese Hypothese für ganz unchemisch. Fluorkalium und Kaliumhydroxyd sind Verbindungen ganz verschiedener Art, und ich kann die beliebte Aufnahme des Hydroxyls in Mineralformeln nicht billigen.

Der Zweck dieser Zeilen, welche im Grunde nichts Neues enthalten, ist, jüngere Chemiker darauf hinzuweisen, dafs eine Mineralanalyse nicht blofs die Fähigkeit voraussetzt, analytische Methoden richtig anzuwenden, sondern auch eine sorgfältige Rücksicht auf die Beschaffenheit des Materials erfordert, wenn sie ihren Zweck erfüllen soll.

## Versuche über die Konstitution einiger Glimmer und Chlorite.

Von

F. W. CLARKE und E. A. SCHNEIDER.<sup>1</sup>

Kurz nach der Veröffentlichung unserer ersten gemeinsamen Abhandlung über die Konstitution der natürlichen Silikate<sup>2</sup> erhielten wir von Herrn A. LÖSCH, Kurator für Mineralien an der kaiserlichen Bergschule zu St. Petersburg, einiges für unsere Untersuchungen höchst wichtiges Material. Unsere Arbeit über Leuchtenbergit war, wie erinnert werden soll, infolge von Verunreinigungen in den Proben, welche zu unserer Verfügung standen, nicht einwandfrei; deshalb sandte uns Herr LÖSCH einen Vorrat des vollkommen reinen Minerals zu, welches mit äußerster Sorgfalt ausgesucht war und sich zur Untersuchung ganz vorzüglich eignete. Dieser Gabe fügte er vier andere Mineralien bei, die, wie er glaubte, für uns von Interesse sein würden und auf diese fünf Proben stützen sich unsere vorliegenden Mitteilungen.

Die Mineralien und die Analysen sind die folgenden:

A. Xanthophyllit, Abart Waluewit, aus dem Nikolai-Maximilian-Bergwerk, Distrikt Slatoust, Ural.

B. Clinochlor aus demselben Fundort. Grün, breitblättrig, sehr ähnlich dem Mineral von Westchester, Pennsylvanien.

C. Leuchtenbergit aus Slatoust.

D. Diallag-Serpentin vom Fluß Poldnewaja, Distrikt Syssert, Ural.

E. Weisser Glimmer von Miask, Ural.

	A.	B.	C.	D.	E.
SiO <sub>2</sub>	16.85	30.84	30.00	42.55	44.17
TiO <sub>2</sub>	Spur	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.33	18.31	20.43	1.25	37.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.35	1.94	1.68	1.56	1.29
FeO	0.20	1.08	0.14	1.52	0.20
MnO	—	—	—	—	0.10
CaO	13.30	—	0.21	—	—
MgO	20.77	34.38	34.26	40.05	—

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

<sup>2</sup> *Amer. Journ. Science*, Okt. Nov. und Dez. (1890).

## Versuche über die Konstitution einiger Glimmer und Chlorite.

Von

F. W. CLARKE und E. A. SCHNEIDER.<sup>1</sup>

Kurz nach der Veröffentlichung unserer ersten gemeinsamen Abhandlung über die Konstitution der natürlichen Silikate<sup>2</sup> erhielten wir von Herrn A. LÖSCH, Kurator für Mineralien an der kaiserlichen Bergschule zu St. Petersburg, einiges für unsere Untersuchungen höchst wichtiges Material. Unsere Arbeit über Leuchtenbergit war, wie erinnert werden soll, infolge von Verunreinigungen in den Proben, welche zu unserer Verfügung standen, nicht einwandfrei; deshalb sandte uns Herr LÖSCH einen Vorrat des vollkommen reinen Minerals zu, welches mit äußerster Sorgfalt ausgesucht war und sich zur Untersuchung ganz vorzüglich eignete. Dieser Gabe fügte er vier andere Mineralien bei, die, wie er glaubte, für uns von Interesse sein würden und auf diese fünf Proben stützen sich unsere vorliegenden Mitteilungen.

Die Mineralien und die Analysen sind die folgenden:

A. Xanthophyllit, Abart Waluewit, aus dem Nikolai-Maximilian-Bergwerk, Distrikt Slatoust, Ural.

B. Clinochlor aus demselben Fundort. Grün, breitblättrig, sehr ähnlich dem Mineral von Westchester, Pennsylvanien.

C. Leuchtenbergit aus Slatoust.

D. Diallag-Serpentin vom Fluß Poldnewaja, Distrikt Syssert, Ural.

E. Weisser Glimmer von Miask, Ural.

	A.	B.	C.	D.	E.
SiO <sub>2</sub>	16.85	30.84	30.00	42.55	44.17
TiO <sub>2</sub>	Spur	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.33	18.31	20.43	1.25	37.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.35	1.94	1.68	1.56	1.29
FeO	0.20	1.08	0.14	1.52	0.20
MnO	—	—	—	—	0.10
CaO	13.30	—	0.21	—	—
MgO	20.77	34.38	34.26	40.05	—

<sup>1</sup> In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

<sup>2</sup> *Amer. Journ. Science*, Okt. Nov. und Dez. (1890).

K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	10.00
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	1.14
Chromit	—	—	—	0.37	—
Fl	—	—	—	—	0.90
H <sub>2</sub> O, 105°	0.04	0.55	0.55	0.21	1.06
" , 250—300°	0.12	0.49	0.35	0.11	0.53
" , Glühhitze	4.44	12.84	12.85	12.15	4.14
	100.40	100.43	100.47	99.77	100.88
Minus O = Fl					0.37
					100.51

Die Molekularverhältnisse, welche sich aus diesen Analysen ableiten, ausschließlich des Wassers, welches unter 300° abgegeben wird, und des Chromits, welches im Serpentin enthalten ist, sind die folgenden:

	A.	B.	C.	D.	E.
SiO <sub>2</sub>	0.281	0.516	0.500	0.709	0.736
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.430	0.192	0.211	0.022	0.374
RO	0.759	0.874	0.861	1.022	0.004
R <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0.124
H <sub>2</sub> O	0.247	0.713	0.714	0.675	0.230
Fl	—	—	—	—	0.050

Hieraus erhalten wir die folgenden empirischen Formeln, in welchen alles R''' = Al, alles R'' = Mg etc. gesetzt ist:

Walnewit	Al <sub>96</sub> Mg <sub>76</sub> H <sub>50</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>28</sub> O <sub>174</sub>
Clinochlor	Al <sub>38</sub> Mg <sub>87</sub> H <sub>143</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>52</sub> O <sub>113</sub>
Leuchtenbergit	Al <sub>42</sub> Mg <sub>86</sub> H <sub>143</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>50</sub> O <sub>121</sub>
Serpentin	Al <sub>4</sub> Mg <sub>102</sub> H <sub>135</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>71</sub> O <sub>35</sub>
Glimmer	Al <sub>75</sub> K <sub>25</sub> H <sub>46</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>74</sub> O <sub>9</sub> Fl <sub>5</sub>

Das letzte dieser Mineralien ist augenscheinlich ein gewöhnlicher Muskovit, möglicherweise ein wenig verändert, und wird in dieser Abhandlung keine weitere Beachtung finden. Die anderen Mineralien wurden eingehender untersucht mit sehr interessanten Resultaten. Wie in unserer früheren Arbeit wurden alle Versuche über jedes Mineral mit einer einheitlichen Probe des gepulverten Materials angestellt, so dafs direkter Vergleich durch die Analysen möglich war. Die Analysen selbst stimmen nahe mit den von anderen Autoren veröffentlichten Analysen überein, und sind nur hinsichtlich der fraktionierten Wasserbestimmung bemerkenswert.

Gegen trockene gasförmige Chlorwasserstoffsäure bei den Temperaturen zwischen 383° bis 412° waren die Mineralien, die man untersuchte, ziemlich beständig. Aus dem Walnewit konnte man

K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	10.00
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	1.14
Chromit	—	—	—	0.37	—
Fl	—	—	—	—	0.90
H <sub>2</sub> O, 105°	0.04	0.55	0.55	0.21	1.06
" , 250—300°	0.12	0.49	0.35	0.11	0.53
" , Glühhitze	4.44	12.84	12.85	12.15	4.14
	100.40	100.43	100.47	99.77	100.88
Minus O = Fl					0.37
					100.51

Die Molekularverhältnisse, welche sich aus diesen Analysen ableiten, ausschließlich des Wassers, welches unter 300° abgegeben wird, und des Chromits, welches im Serpentin enthalten ist, sind die folgenden:

	A.	B.	C.	D.	E.
SiO <sub>2</sub>	0.281	0.516	0.500	0.709	0.736
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.430	0.192	0.211	0.022	0.374
RO	0.759	0.874	0.861	1.022	0.004
R <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0.124
H <sub>2</sub> O	0.247	0.713	0.714	0.675	0.230
Fl	—	—	—	—	0.050

Hieraus erhalten wir die folgenden empirischen Formeln, in welchen alles R''' = Al, alles R'' = Mg etc. gesetzt ist:

Walnewit	Al <sub>96</sub> Mg <sub>76</sub> H <sub>50</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>28</sub> O <sub>174</sub>
Clinochlor	Al <sub>38</sub> Mg <sub>87</sub> H <sub>143</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>52</sub> O <sub>113</sub>
Leuchtenbergit	Al <sub>42</sub> Mg <sub>86</sub> H <sub>143</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>50</sub> O <sub>121</sub>
Serpentin	Al <sub>4</sub> Mg <sub>102</sub> H <sub>135</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>71</sub> O <sub>35</sub>
Glimmer	Al <sub>75</sub> K <sub>25</sub> H <sub>46</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>74</sub> O <sub>9</sub> Fl <sub>5</sub>

Das letzte dieser Mineralien ist augenscheinlich ein gewöhnlicher Muskovit, möglicherweise ein wenig verändert, und wird in dieser Abhandlung keine weitere Beachtung finden. Die anderen Mineralien wurden eingehender untersucht mit sehr interessanten Resultaten. Wie in unserer früheren Arbeit wurden alle Versuche über jedes Mineral mit einer einheitlichen Probe des gepulverten Materials angestellt, so dafs direkter Vergleich durch die Analysen möglich war. Die Analysen selbst stimmen nahe mit den von anderen Autoren veröffentlichten Analysen überein, und sind nur hinsichtlich der fraktionnierten Wasserbestimmung bemerkenswert.

Gegen trockene gasförmige Chlorwasserstoffsäure bei den Temperaturen zwischen 383° bis 412° waren die Mineralien, die man untersuchte, ziemlich beständig. Aus dem Walnewit konnte man

nach neunstündigem Erhitzen in dem Gas nur 0.22 Procent Kalk und 0.10 Procent Magnesia durch Wasser ausziehen. Daraus können wir mit Recht schliessen, daß diese Spezies in Wirklichkeit keine —Mg—OH-Gruppen enthält, ein Resultat, welches in Übereinstimmung mit der Theorie steht, wie wir später sehen werden. Die Chlorite und der Serpentin indessen lieferten unregelmäßige Resultate, wie die folgenden je zwei Versuche zeigen.

	Clinochlor		Leuchtenbergit		Serpentin	
Stundenzahl des Erhitzens:	8 <sup>1/2</sup>	13	16 <sup>1/2</sup>	18 <sup>1/2</sup>	28 <sup>1/2</sup>	7
Entzogenes MgO:	7.34	5.48	7.33	5.62	3.66	2.66

In jedem Falle wurde das Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, aber der Grad der Einwirkung war weit geringer, als beim amerikanischen Clinochlor und bei Serpentin, welche wir früher untersuchten. Der Leuchtenbergit verhält sich ganz ähnlich dem unreinen Material, welches wir in unserer früheren Abhandlung besprochen haben und aus welchem 6.29 Procent Magnesia entfernt werden konnte; es ist jedoch mehr als die doppelte Menge erforderlich, um das MgOH zu repräsentieren, welches nach jeder der von neuem geprüften Theorien vorhanden sein muß.

Diese Resultate waren so unbefriedigend, daß weitere Untersuchung wünschenswert erschien, aber die Langwierigkeit des Prozesses war entmutigend. Als eine mögliche Vereinfachung der Methode wurde ein neuer Weg eingeschlagen, welcher, obwohl bis jetzt ohne Beweiskraft in seinem Ergebnis, nichtsdestoweniger interessant ist. Wie wohl bekannt, dissociert Chlorammon beim Verdampfen in Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure. Wird es dann, wenn es in Gegenwart eines Silikates dissociert, in irgend einer Weise durch die Wirksamkeit der so freigemachten Säure einwirken? Diese Frage ist noch eine offene, jedoch seien hier einige vorläufige Daten mitgeteilt. Bei jedem Versuch wurde das Mineral innig mit seinem zehnmaligen Gewicht Salmiak gemischt und dann in einem Platintiegel naturgemäß nur unter Rotglut erhitzt, bis alles Ammonsalz verdampft und vertrieben worden war. Dann wurde der Rückstand mit Wasser ausgelaugt und die lösliche Magnesia bestimmt. Auf Olivin und Waluweit fand nur ganz geringe Einwirkung statt, wie bei der Behandlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff; aber die Chlorite und Serpentin wurden heftig angegriffen. Die Menge der auf diese Weise löslich gemachten Magnesia war folgende:

	Clinochlor	Leuchtenbergit	Serpentin
Procente MgO	2.12	3.98	4.93.

nach neunstündigem Erhitzen in dem Gas nur 0.22 Procent Kalk und 0.10 Procent Magnesia durch Wasser ausziehen. Daraus können wir mit Recht schliessen, daß diese Spezies in Wirklichkeit keine —Mg—OH-Gruppen enthält, ein Resultat, welches in Übereinstimmung mit der Theorie steht, wie wir später sehen werden. Die Chlorite und der Serpentin indessen lieferten unregelmäßige Resultate, wie die folgenden je zwei Versuche zeigen.

	Clinochlor		Leuchtenbergit		Serpentin	
Stundenzahl des Erhitzens:	8 <sup>1/2</sup>	13	16 <sup>1/2</sup>	18 <sup>1/2</sup>	28 <sup>1/2</sup>	7
Entzogenes MgO:	7.34	5.48	7.33	5.62	3.66	2.66

In jedem Falle wurde das Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, aber der Grad der Einwirkung war weit geringer, als beim amerikanischen Clinochlor und bei Serpentin, welche wir früher untersuchten. Der Leuchtenbergit verhält sich ganz ähnlich dem unreinen Material, welches wir in unserer früheren Abhandlung besprochen haben und aus welchem 6.29 Procent Magnesia entfernt werden konnte; es ist jedoch mehr als die doppelte Menge erforderlich, um das MgOH zu repräsentieren, welches nach jeder der von neuem geprüften Theorien vorhanden sein muß.

Diese Resultate waren so unbefriedigend, daß weitere Untersuchung wünschenswert erschien, aber die Langwierigkeit des Prozesses war entmutigend. Als eine mögliche Vereinfachung der Methode wurde ein neuer Weg eingeschlagen, welcher, obwohl bis jetzt ohne Beweiskraft in seinem Ergebnis, nichtsdestoweniger interessant ist. Wie wohl bekannt, dissociert Chlorammon beim Verdampfen in Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure. Wird es dann, wenn es in Gegenwart eines Silikates dissociert, in irgend einer Weise durch die Wirksamkeit der so freigemachten Säure einwirken? Diese Frage ist noch eine offene, jedoch seien hier einige vorläufige Daten mitgeteilt. Bei jedem Versuch wurde das Mineral innig mit seinem zehnmaligen Gewicht Salmiak gemischt und dann in einem Platintiegel naturgemäß nur unter Rotglut erhitzt, bis alles Ammonsalz verdampft und vertrieben worden war. Dann wurde der Rückstand mit Wasser ausgelaugt und die lösliche Magnesia bestimmt. Auf Olivin und Waluweit fand nur ganz geringe Einwirkung statt, wie bei der Behandlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff; aber die Chlorite und Serpentin wurden heftig angegriffen. Die Menge der auf diese Weise löslich gemachten Magnesia war folgende:

	Clinochlor	Leuchtenbergit	Serpentin
Procente MgO	2.12	3.98	4.93.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Mineralien wie vorher mit Chlorammon erhitzt, bis das letztere verjagt war. Dann wurde eine frische Menge Salmiak zum Tiegelinhalt hinzugefügt und wie die erste vertrieben. Endlich setzte man eine dritte Menge hinzu und verjagte sie in gleicher Weise. Auf diese Weise wurde mehr Magnesia in Chlorid verwandelt, als bei den ersten Versuchen, wie die beigefügten Zahlen zeigen:

	Clinochlor	Serpentin	
	3ständiges Erhitzen	2ständiges Erhitzen	3ständiges Erhitzen
Lösliches MgO	3.80	14.30	10.63.

Die Unregelmäßigkeiten in all diesen Daten bedürfen noch der Erklärung; insoweit haben die Resultate nur qualitativen Wert. Bei denjenigen Mineralien, welche die Gruppe MgOH enthalten müssen, findet eine Einwirkung, wenn auch in wechselndem Grade, statt. Die Magnesiumsilikate jedoch, welche MgOH nicht enthalten können, bleiben in der That unangegriffen, und insoweit ist alles Beweismaterial harmonisch und klar. Entgegen unseren früheren Erwartungen indessen können wir uns nicht quantitativ auf die Reaktion mit trockener Chlorwasserstoffsäure verlassen, wenigstens bis man ihre Bedingungen und ihre Natur vollständiger versteht. Wir können entscheiden, ob die Gruppe MgOH als wesentlicher Bestandteil eines Silikates vorhanden ist, aber nicht ihre thatsächliche Menge bestimmen. Wahrscheinlich wird das Hydroxyl zuerst durch Chlor ersetzt unter Umwandlung der Gruppe —MgOH in die salzsäureähnliche Gruppe —MgCl. Die letztere wird dann bei fortgesetzter Einwirkung der gasförmigen Säure wahrscheinlich als  $\text{MgCl}_2$  abgespalten, aber zugleich mit sekundären Reaktionen, auf denen die anormalen und unregelmäßigen Resultate beruhen können. Die Frage ist noch offen, und wir hoffen, durch weitere Versuche zu einigermaßen entscheidenden Ergebnissen zu gelangen. Die Aufgabe liegt vor, basisches Hydroxyl durch Ersatz von Chlor zu bestimmen, und es scheint kein rechter Grund vorzuliegen, weshalb sie nicht zu lösen sein sollte.

Durch starke wässrige Salzsäure wurden die Chlorite und der Serpentin leicht zersetzt; aber durch vorheriges Glühen wurden sie in einen löslichen und unlöslichen Teil gespalten. Diese Spaltung kann man beim Serpentin bereits leicht verstehen, indem die Spaltungsprodukte, wie DAUBRÉE gezeigt hat, Olivin und Enstatit sind. Für den Waluewit und die Chlorite indessen waren die vorhandenen

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Mineralien wie vorher mit Chlorammon erhitzt, bis das letztere verjagt war. Dann wurde eine frische Menge Salmiak zum Tiegelinhalt hinzugefügt und wie die erste vertrieben. Endlich setzte man eine dritte Menge hinzu und verjagte sie in gleicher Weise. Auf diese Weise wurde mehr Magnesia in Chlorid verwandelt, als bei den ersten Versuchen, wie die beigefügten Zahlen zeigen:

	Clinochlor	Serpentin	
	3ständiges Erhitzen	2ständiges Erhitzen	3ständiges Erhitzen
Lösliches MgO	3.80	14.30	10.63.

Die Unregelmäßigkeiten in all diesen Daten bedürfen noch der Erklärung; insoweit haben die Resultate nur qualitativen Wert. Bei denjenigen Mineralien, welche die Gruppe MgOH enthalten müssen, findet eine Einwirkung, wenn auch in wechselndem Grade, statt. Die Magnesiumsilikate jedoch, welche MgOH nicht enthalten können, bleiben in der That unangegriffen, und insoweit ist alles Beweismaterial harmonisch und klar. Entgegen unseren früheren Erwartungen indessen können wir uns nicht quantitativ auf die Reaktion mit trockener Chlorwasserstoffsäure verlassen, wenigstens bis man ihre Bedingungen und ihre Natur vollständiger versteht. Wir können entscheiden, ob die Gruppe MgOH als wesentlicher Bestandteil eines Silikates vorhanden ist, aber nicht ihre thatsächliche Menge bestimmen. Wahrscheinlich wird das Hydroxyl zuerst durch Chlor ersetzt unter Umwandlung der Gruppe —MgOH in die salzsäureähnliche Gruppe —MgCl. Die letztere wird dann bei fortgesetzter Einwirkung der gasförmigen Säure wahrscheinlich als  $\text{MgCl}_2$  abgespalten, aber zugleich mit sekundären Reaktionen, auf denen die anormalen und unregelmäßigen Resultate beruhen können. Die Frage ist noch offen, und wir hoffen, durch weitere Versuche zu einigermaßen entscheidenden Ergebnissen zu gelangen. Die Aufgabe liegt vor, basisches Hydroxyl durch Ersatz von Chlor zu bestimmen, und es scheint kein rechter Grund vorzuliegen, weshalb sie nicht zu lösen sein sollte.

Durch starke wässrige Salzsäure wurden die Chlorite und der Serpentin leicht zersetzt; aber durch vorheriges Glühen wurden sie in einen löslichen und unlöslichen Teil gespalten. Diese Spaltung kann man beim Serpentin bereits leicht verstehen, indem die Spaltungsprodukte, wie DAUBRÉE gezeigt hat, Olivin und Enstatit sind. Für den Waluewit und die Chlorite indessen waren die vorhandenen

Daten beschränkt, und demgemäß wurden neue Versuche unternommen. In jedem Falle wurde das gepulverte Mineral während mehrerer Stunden über dem Gebläse geglüht. Dann wurde es mit starker Salzsäure digeriert, und nach dem Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösen wurde der Rückstand abfiltriert. Dann wurde er nach dem Trocknen und Glühen mit wässerigem Natriumkarbonat gekocht, um die Kieselsäure zu entfernen, welche von den löslichen Silikaten zurückgelassen worden war, und der Endrückstand wurde gewogen und analysiert. Da dieser Prozess auch bei unserer ersten Untersuchung mit dem Ripidolith von Pennsylvanien befolgt worden war, sind die Resultate hier zum Vergleich mit dem sibirischen Material mit eingeschaltet. Die Procentgehalte an unlöslichem Rückstand waren die folgenden:

	Waluewit	Clinochlor	Leuchtenbergit	Ripidolith
Gefunden	45.01	17.56	19.24	19.74
Korrigiert	43.96	16.63	18.05	18.49

In der zweiten Reihe ist die in den Rückständen gefundene Kieselsäure, die mutmaßlich von Fremdkörpern stammte, abgerechnet. Die Zusammensetzung der Rückstände ist im Folgenden angegeben:

	Waluewit	Clinochlor	Leuchtenbergit	Ripidolith
SiO <sub>2</sub>	2.34	5.25	6.16	6.32
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71.12	67.20	68.52	67.81
MgO	26.75	27.89	25.12	25.67
CaO	Spur	—	—	—
	100.21	100.34	99.80	99.80

In diesen Analysen liegt der Kieselsäuregehalt zwischen 0.93 und 1.25 Procent des ursprünglichen Minerals, und der Rückstand hat ganz scharf die Zusammensetzung eines Spinells. Dieser Fall wurde in unserer früheren Abhandlung in Bezug auf den Ripidolith von Westchester hervorgehoben; aber seitdem hat er neue Bedeutung erlangt und ist durch die neuen Analysen deutlich bestätigt worden. Unter Auslassung des Waluewits für gesonderte Betrachtung ist hervorzuheben, daß alle drei Chlorite, die wir studierten, typische Glieder der TSCHERMAKSchen Orthochloritreihe sind, welche gemäß seiner Ansicht Mischungen zweier Endverbindungen, Serpentin und Amesit, sind. Wie sich Amesit nach dem Glühen verhält, wissen wir nicht; aber Serpentin spaltet sich, wie wohl bekannt, in Olivin und Enstatit, wobei der letztere unlöslich in Salzsäure ist. Nach TSCHERMAKS Theorie der Chlorite würde ein Clinochlor von der

Daten beschränkt, und demgemäß wurden neue Versuche unternommen. In jedem Falle wurde das gepulverte Mineral während mehrerer Stunden über dem Gebläse geglüht. Dann wurde es mit starker Salzsäure digeriert, und nach dem Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösen wurde der Rückstand abfiltriert. Dann wurde er nach dem Trocknen und Glühen mit wässerigem Natriumkarbonat gekocht, um die Kieselsäure zu entfernen, welche von den löslichen Silikaten zurückgelassen worden war, und der Endrückstand wurde gewogen und analysiert. Da dieser Prozess auch bei unserer ersten Untersuchung mit dem Ripidolith von Pennsylvanien befolgt worden war, sind die Resultate hier zum Vergleich mit dem sibirischen Material mit eingeschaltet. Die Procentgehalte an unlöslichem Rückstand waren die folgenden:

	Waluewit	Clinochlor	Leuchtenbergit	Ripidolith
Gefunden	45.01	17.56	19.24	19.74
Korrigiert	43.96	16.63	18.05	18.49

In der zweiten Reihe ist die in den Rückständen gefundene Kieselsäure, die mutmaßlich von Fremdkörpern stammte, abgerechnet. Die Zusammensetzung der Rückstände ist im Folgenden angegeben:

	Waluewit	Clinochlor	Leuchtenbergit	Ripidolith
SiO <sub>2</sub>	2.34	5.25	6.16	6.32
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71.12	67.20	68.52	67.81
MgO	26.75	27.89	25.12	25.67
CaO	Spur	—	—	—
	100.21	100.34	99.80	99.80

In diesen Analysen liegt der Kieselsäuregehalt zwischen 0.93 und 1.25 Procent des ursprünglichen Minerals, und der Rückstand hat ganz scharf die Zusammensetzung eines Spinells. Dieser Fall wurde in unserer früheren Abhandlung in Bezug auf den Ripidolith von Westchester hervorgehoben; aber seitdem hat er neue Bedeutung erlangt und ist durch die neuen Analysen deutlich bestätigt worden. Unter Auslassung des Waluewits für gesonderte Betrachtung ist hervorzuheben, daß alle drei Chlorite, die wir studierten, typische Glieder der TSCHERMAKSchen Orthochloritreihe sind, welche gemäß seiner Ansicht Mischungen zweier Endverbindungen, Serpentin und Amesit, sind. Wie sich Amesit nach dem Glühen verhält, wissen wir nicht; aber Serpentin spaltet sich, wie wohl bekannt, in Olivin und Enstatit, wobei der letztere unlöslich in Salzsäure ist. Nach TSCHERMAKS Theorie der Chlorite würde ein Clinochlor von der

Zusammensetzung Sp-At nach dem Glühen etwa 18 Procent Enstatit liefern; oder mit anderen Worten würde der unlösliche Rückstand wenigstens ein Drittel aller Kieselsäure im Mineral enthalten. Da thatsächlich kein Enstatit gebildet wird, so ist es klar, daß die drei hier betrachteten Chlorite keine Serpentin-Moleküle enthalten; deshalb ist, wenigstens so weit diese Mineralien in Betracht kommen, TSCHERMAKS Theorie hinfällig.

Annähernd, wenn auch nicht genau, scheint die Bildung von Spinell aus dem Waluewit und den Chloriten einem einfachen quantitativen Gesetz zu folgen. Um dasselbe zu veranschaulichen, mögen hier die empirischen Formeln wiederholt werden:

Waluwewit	$\text{Al}_{86}\text{Ca}_{24}\text{Mg}_{52}\text{H}_{50}(\text{SiO}_4)_{28}\text{O}_{174}$
Clinochlor	$\text{Al}_{38}\text{Mg}_{87}\text{H}_{143}(\text{SiO}_4)_{52}\text{O}_{113}$
Leuchtenbergit	$\text{Al}_{42}\text{Mg}_{86}\text{H}_{143}(\text{SiO}_4)_{50}\text{O}_{121}$
Ripidolith	$\text{Al}_{38}\text{Mg}_{86}\text{H}_{140}(\text{SiO}_4)_{50}\text{O}_{113}$

Beim Glühen wird natürlich Wasser verjagt, und der geglühte Rückstand ist empirisch folgender:

Waluwewit	$\text{Al}_{86}\text{Ca}_{24}\text{Mg}_{52}(\text{SiO}_4)_{28}\text{O}_{149}$
Clinochlor	$\text{Al}_{38}\text{Mg}_{87}(\text{SiO}_4)_{52}\text{O}_{41}$
Leuchtenbergit	$\text{Al}_{42}\text{Mg}_{86}(\text{SiO}_4)_{52}\text{O}_{49}$
Ripidolith	$\text{Al}_{38}\text{Mg}_{86}(\text{SiO}_4)_{50}\text{O}_{43}$

Hier haben wir bei jedem Mineral einen Überschufs an Sauerstoff über  $\text{SiO}_4$ , und diesem Überschufs ist die Menge des Spinell-Rückstandes annähernd proportional, wie folgt:

	Korrigierter Befund:	Berechnet:
Waluwewit	43.96	43.15
Clinochlor	16.63	14.80
Leuchtenbergit	18.05	17.62
Ripidolith	18.49	15.83

In Anbetracht der Verunreinigungen in den ursprünglichen Materialien und der unvermeidlichen Versuchsfehler ist diese Übereinstimmung so gut, wie man erwarten konnte. Die Berechnung setzt voraus, daß die Überschüsse an Sauerstoff quantitativ die Menge des gebildeten Spinells wiedergeben, und alle Fehler der Analyse sind in dem Endresultat angehäuft. Wenn wir den Spinell von der Zusammensetzung jedes Minerals abziehen, so läßt sich der lösliche Teil ausdrücken als eine Mischung von Olivin und Magnesium-Granat, zwei Species, welche zu den gewöhnlichsten Vorstufen der Chlorit-Gruppe gehören. Daß Olivin und Granat thatsächlich gebildet werden, ist mit Sicherheit nicht bewiesen; aber es erscheint höchst wahrscheinlich, daß die untersuchten Chlorite in der angedeuteten

Zusammensetzung Sp-At nach dem Glühen etwa 18 Procent Enstatit liefern; oder mit anderen Worten würde der unlösliche Rückstand wenigstens ein Drittel aller Kieselsäure im Mineral enthalten. Da thatsächlich kein Enstatit gebildet wird, so ist es klar, daß die drei hier betrachteten Chlorite keine Serpentin-Moleküle enthalten; deshalb ist, wenigstens so weit diese Mineralien in Betracht kommen, TSCHERMAKS Theorie hinfällig.

Annähernd, wenn auch nicht genau, scheint die Bildung von Spinell aus dem Waluewit und den Chloriten einem einfachen quantitativen Gesetz zu folgen. Um dasselbe zu veranschaulichen, mögen hier die empirischen Formeln wiederholt werden:

Waluwewit	$\text{Al}_{86}\text{Ca}_{24}\text{Mg}_{52}\text{H}_{50}(\text{SiO}_4)_{28}\text{O}_{174}$
Clinochlor	$\text{Al}_{38}\text{Mg}_{87}\text{H}_{143}(\text{SiO}_4)_{52}\text{O}_{113}$
Leuchtenbergit	$\text{Al}_{42}\text{Mg}_{86}\text{H}_{143}(\text{SiO}_4)_{50}\text{O}_{121}$
Ripidolith	$\text{Al}_{38}\text{Mg}_{86}\text{H}_{140}(\text{SiO}_4)_{50}\text{O}_{113}$

Beim Glühen wird natürlich Wasser verjagt, und der geglühte Rückstand ist empirisch folgender:

Waluwewit	$\text{Al}_{86}\text{Ca}_{24}\text{Mg}_{52}(\text{SiO}_4)_{28}\text{O}_{149}$
Clinochlor	$\text{Al}_{38}\text{Mg}_{87}(\text{SiO}_4)_{52}\text{O}_{41}$
Leuchtenbergit	$\text{Al}_{42}\text{Mg}_{86}(\text{SiO}_4)_{52}\text{O}_{49}$
Ripidolith	$\text{Al}_{38}\text{Mg}_{86}(\text{SiO}_4)_{50}\text{O}_{43}$

Hier haben wir bei jedem Mineral einen Überschufs an Sauerstoff über  $\text{SiO}_4$ , und diesem Überschufs ist die Menge des Spinell-Rückstandes annähernd proportional, wie folgt:

	Korrigierter Befund:	Berechnet:
Waluwewit	43.96	43.15
Clinochlor	16.63	14.80
Leuchtenbergit	18.05	17.62
Ripidolith	18.49	15.83

In Anbetracht der Verunreinigungen in den ursprünglichen Materialien und der unvermeidlichen Versuchsfehler ist diese Übereinstimmung so gut, wie man erwarten konnte. Die Berechnung setzt voraus, daß die Überschüsse an Sauerstoff quantitativ die Menge des gebildeten Spinells wiedergeben, und alle Fehler der Analyse sind in dem Endresultat angehäuft. Wenn wir den Spinell von der Zusammensetzung jedes Minerals abziehen, so läßt sich der lösliche Teil ausdrücken als eine Mischung von Olivin und Magnesium-Granat, zwei Species, welche zu den gewöhnlichsten Vorstufen der Chlorit-Gruppe gehören. Daß Olivin und Granat thatsächlich gebildet werden, ist mit Sicherheit nicht bewiesen; aber es erscheint höchst wahrscheinlich, daß die untersuchten Chlorite in der angedeuteten

Weise zerfallen, indem sie Wasser, Spinell, Granat und Olivin als Endprodukte der Zersetzung liefern. Andere Chlorite können sich verschieden verhalten, und es ist ganz wahrscheinlich, daß die eisenreichen Arten oder Varietäten bedeutend von den hier betrachteten Typen abweichen können. Eine Spekulation über dieses Thema würde voreilig sein.

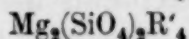
Was die chemische Struktur des Leuchtenbergits und Clinochlors betrifft, so steht das nunmehr gültige Beweismaterial in voller Harmonie mit der allgemeinen Theorie der Chloritgruppe, die der eine von uns kürzlich aufgestellt hat.<sup>1</sup> Unter abermaliger Einschaltung des Ripidoliths von Pennsylvanien lassen sich die drei Chlorite auf folgende Zusammensetzung zurückführen:

Clinochlor	$\text{Mg}_{50}(\text{SiO}_4)_{52}(\text{AlH}_2\text{O}_2)_{38}(\text{MgOH})_{37}\text{H}_{30}$
Leuchtenbergit	$\text{Mg}_{49}(\text{SiO}_4)_{50}(\text{AlH}_2\text{O}_2)_{42}(\text{MgOH})_{37}\text{H}_{29}$
Ripidolith	$\text{Mg}_{49}(\text{SiO}_4)_{50}(\text{AlH}_2\text{O}_2)_{38}(\text{MgOH})_{37}\text{H}_{27}$

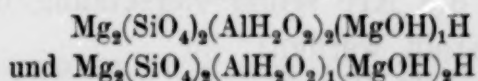
Wenn man sie durch Vereinigung der einwertigen Faktoren zusammenzieht, werden diese:

Clinochlor	$\text{Mg}_{50}(\text{SiO}_4)_{52}\text{R}'_{105}$
Leuchtenbergit	$\text{Mg}_{49}(\text{SiO}_4)_{50}\text{R}'_{101}$
Ripidolith	$\text{Mg}_{49}(\text{SiO}_4)_{50}\text{R}'_{102}$

d. h. überhaupt alle drei Proben besitzen nahezu identische Zusammensetzung und passen sich dem typischen Ausdruck

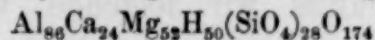


an; dieses steht in Übereinstimmung mit der Theorie, welche sie als Substitutionsderivate des normalen Salzes  $\text{Mg}_4(\text{SiO}_4)_2$  hinstellt. Mögen wir nun die Mineralien im Detail auslegen, wie es bei unserer früheren Untersuchung über den Ripidolith von Westchester geschehen ist, oder mögen wir sie als Mischungen der zwei Salze



betrachten, jedenfalls macht die Nebeneinanderstellung der Gruppen  $\text{AlH}_2\text{O}_2$  und  $\text{MgOH}$  die Bildung von Spinell verständlich.

Im Waluweit oder wahrscheinlicherer Weise Xanthophyllit haben wir das erste Beispiel eines wahren spröden Glimmers, der mit in den Gang unserer Untersuchungen gezogen ist. Da er das basischste bekannte Glied der Clintonitreihe ist, nimmt er besonderes Interesse in Anspruch und verdient eine ziemlich eingehende Besprechung. In der aus unserer Analyse abgeleiteten empirischen Formel



<sup>1</sup> Amer. Journ. of Science, März 1892. Diese Zeitschr. 1, 263.

Weise zerfallen, indem sie Wasser, Spinell, Granat und Olivin als Endprodukte der Zersetzung liefern. Andere Chlorite können sich verschieden verhalten, und es ist ganz wahrscheinlich, daß die eisenreichen Arten oder Varietäten bedeutend von den hier betrachteten Typen abweichen können. Eine Spekulation über dieses Thema würde voreilig sein.

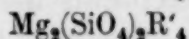
Was die chemische Struktur des Leuchtenbergits und Clinochlors betrifft, so steht das nunmehr gültige Beweismaterial in voller Harmonie mit der allgemeinen Theorie der Chloritgruppe, die der eine von uns kürzlich aufgestellt hat.<sup>1</sup> Unter abermaliger Einschaltung des Ripidoliths von Pennsylvanien lassen sich die drei Chlorite auf folgende Zusammensetzung zurückführen:

Clinochlor	$\text{Mg}_{50}(\text{SiO}_4)_{52}(\text{AlH}_2\text{O}_2)_{38}(\text{MgOH})_{37}\text{H}_{30}$
Leuchtenbergit	$\text{Mg}_{49}(\text{SiO}_4)_{50}(\text{AlH}_2\text{O}_2)_{42}(\text{MgOH})_{37}\text{H}_{29}$
Ripidolith	$\text{Mg}_{49}(\text{SiO}_4)_{50}(\text{AlH}_2\text{O}_2)_{38}(\text{MgOH})_{37}\text{H}_{27}$

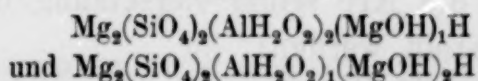
Wenn man sie durch Vereinigung der einwertigen Faktoren zusammenzieht, werden diese:

Clinochlor	$\text{Mg}_{50}(\text{SiO}_4)_{52}\text{R}'_{105}$
Leuchtenbergit	$\text{Mg}_{49}(\text{SiO}_4)_{50}\text{R}'_{101}$
Ripidolith	$\text{Mg}_{49}(\text{SiO}_4)_{50}\text{R}'_{102}$

d. h. überhaupt alle drei Proben besitzen nahezu identische Zusammensetzung und passen sich dem typischen Ausdruck

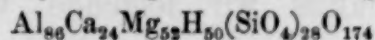


an; dieses steht in Übereinstimmung mit der Theorie, welche sie als Substitutionsderivate des normalen Salzes  $\text{Mg}_4(\text{SiO}_4)_2$  hinstellt. Mögen wir nun die Mineralien im Detail auslegen, wie es bei unserer früheren Untersuchung über den Ripidolith von Westchester geschehen ist, oder mögen wir sie als Mischungen der zwei Salze



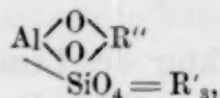
betrachten, jedenfalls macht die Nebeneinanderstellung der Gruppen  $\text{AlH}_2\text{O}_2$  und  $\text{MgOH}$  die Bildung von Spinell verständlich.

Im Waluweit oder wahrscheinlicherer Weise Xanthophyllit haben wir das erste Beispiel eines wahren spröden Glimmers, der mit in den Gang unserer Untersuchungen gezogen ist. Da er das basischste bekannte Glied der Clintonitreihe ist, nimmt er besonderes Interesse in Anspruch und verdient eine ziemlich eingehende Besprechung. In der aus unserer Analyse abgeleiteten empirischen Formel

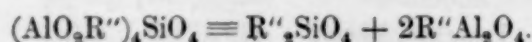


<sup>1</sup> Amer. Journ. of Science, März 1892. Diese Zeitschr. 1, 263.

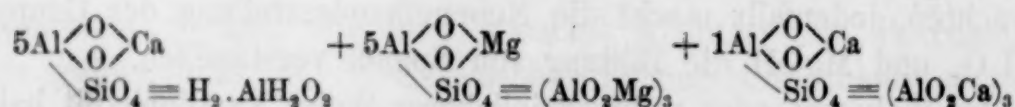
ist die bemerkenswerteste Erscheinung der große Überschuss an Sauerstoff im Vergleich mit dem möglichen Hydroxyl und der geringen Menge an  $\text{SiO}_4$ . Dieser Überschuss wird teilweise durch die allgemeine Formel erklärt, welche wir vormals der Clintonitgruppe beigelegt haben:



eine Formel, welche indess noch einiger Ausdehnung nach einer neuen Richtung hin bedarf. In dieser Formel tritt die Atomgruppe  $-\text{AlO}_2\text{R}''$  auf, begreiflicherweise ein Äquivalent der Gruppe  $\text{AlO}_2\text{H}_2$ , und diese Gruppe kann sich billigerweise unter den Komponenten von  $\text{R}'_3$  wiederfinden. Mit solchen Gruppen würde das äußerste Glied der Clintonitreihe die Zusammensetzung  $(\text{AlO}_2\text{R}'')_4\text{SiO}_4$  besitzen, und ein Molekül von diesem Typus ist theoretisch imstande, sich in Olivin und Spinell im Verhältnis 1 : 2 zu spalten, wenn von jedem Mineral seine niedrigst mögliche Formel angeführt wird:

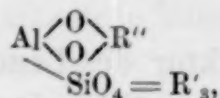


Beim Xanthophyllit würde, wenn ein solches Molekül in ihm enthalten ist, der gebildete Olivin teilweise Monticellit sein. Bei Monzoni wird Monticellit in Gemeinschaft mit Spinell gefunden, und Brandisit, ein Glied der Clintonitreihe, kommt in derselben Gegend vor. In der That sind alle drei wahren Clintonit-Glimmer gewöhnlich vereinigt mit Spinell, eine Thatsache von großem Interesse, wenn man sie in ihren Beziehungen zu unseren Versuchen betrachtet. Im Lichte des vorstehenden Argumentes kann die Zusammensetzung des Waluwewits und die Art seiner Zersetzung durch Hitze in folgender Weise dargestellt werden:

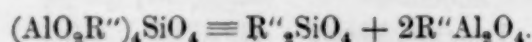


Alle diese drei Moleküle besitzen den allgemeinen Typus, den wir vormals der Clintonitreihe beileigten, und zwei von ihnen sind mutmaßlich imstande, Spinell zu liefern. Wenn man unter Vereinigung gleicher Basen, wie gewöhnlich, die ursprüngliche Analyse auf 100 Procent reduziert, erhalten wir folgende Vergleichung zwischen Versuch und Theorie, wobei die berechnete Zusammensetzung in Übereinstimmung mit der oben angeführten Strukturformel steht.

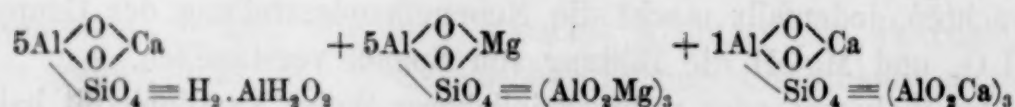
ist die bemerkenswerteste Erscheinung der große Überschuss an Sauerstoff im Vergleich mit dem möglichen Hydroxyl und der geringen Menge an  $\text{SiO}_4$ . Dieser Überschuss wird teilweise durch die allgemeine Formel erklärt, welche wir vormals der Clintonitgruppe beigelegt haben:



eine Formel, welche indess noch einiger Ausdehnung nach einer neuen Richtung hin bedarf. In dieser Formel tritt die Atomgruppe  $-\text{AlO}_2\text{R}''$  auf, begreiflicherweise ein Äquivalent der Gruppe  $\text{AlO}_2\text{H}_2$ , und diese Gruppe kann sich billigerweise unter den Komponenten von  $\text{R}'_3$  wiederfinden. Mit solchen Gruppen würde das äußerste Glied der Clintonitreihe die Zusammensetzung  $(\text{AlO}_2\text{R}'')_4\text{SiO}_4$  besitzen, und ein Molekül von diesem Typus ist theoretisch imstande, sich in Olivin und Spinell im Verhältnis 1 : 2 zu spalten, wenn von jedem Mineral seine niedrigst mögliche Formel angeführt wird:



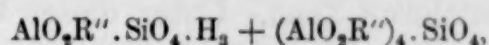
Beim Xanthophyllit würde, wenn ein solches Molekül in ihm enthalten ist, der gebildete Olivin teilweise Monticellit sein. Bei Monzoni wird Monticellit in Gemeinschaft mit Spinell gefunden, und Brandisit, ein Glied der Clintonitreihe, kommt in derselben Gegend vor. In der That sind alle drei wahren Clintonit-Glimmer gewöhnlich vereinigt mit Spinell, eine Thatsache von großem Interesse, wenn man sie in ihren Beziehungen zu unseren Versuchen betrachtet. Im Lichte des vorstehenden Argumentes kann die Zusammensetzung des Waluwewits und die Art seiner Zersetzung durch Hitze in folgender Weise dargestellt werden:



Alle diese drei Moleküle besitzen den allgemeinen Typus, den wir vormals der Clintonitreihe beileigten, und zwei von ihnen sind mutmaßlich imstande, Spinell zu liefern. Wenn man unter Vereinigung gleicher Basen, wie gewöhnlich, die ursprüngliche Analyse auf 100 Procent reduziert, erhalten wir folgende Vergleichung zwischen Versuch und Theorie, wobei die berechnete Zusammensetzung in Übereinstimmung mit der oben angeführten Strukturformel steht.

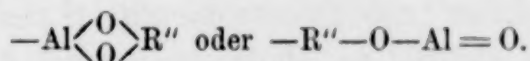
	Gefunden und reduziert	Berechnet
SiO <sub>2</sub>	16.97	17.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.14	44.71
CaO	13.50	13.00
MgO	20.92	20.63
H <sub>2</sub> O	4.47	4.64
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00
Gebildeter Spinell	43.96	43.94

Auf ähnlicher Grundlage berechnet, kann man gemäß den Analysen, welche SIPÖCZ veröffentlicht hat, Clintonit schreiben

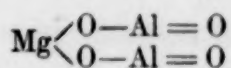


und Brandisit besitzt den gleichen allgemeinen Charakter mit einer geringen Beimengung des ersten der drei Xanthophyllit-Moleküle, wie wir sie in unserem Strukturausdruck gegeben haben. Ob Chloritoid ein wahres Glied dieser Gruppe ist, scheint ungewiss zu sein; aber wenn es der Fall ist, kann man seine Zusammensetzung schreiben  $\text{AlO}_2\text{Fe} \cdot \text{SiO}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{AlOH}$ , worin der letzte Faktor eine zweiwertige Gruppe, verwandt dem einwertigen  $\text{AlO}_2\text{H}_2$ , ist.

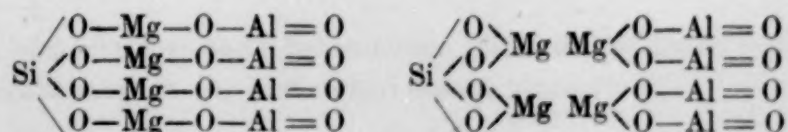
Was die endgültige Struktur der Gruppe  $\text{AlO}_2\text{R}''$  angeht, so kann sie auf zweierlei Art geschrieben werden, entweder:



Die erstere Form entspricht der Gruppe  $-\text{Al}(\text{OH})_2$ , die zweite der Formel, welche gewöhnlich dem Spinell beigelegt wird:

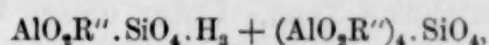


In jedem Falle treten zwei Gruppen  $\text{AlO}_2\text{R}''$  zusammen, um ein Spinell-Molekül zu bilden, unter Aufnahme nur eines einzigen Magnesiumatoms. Eine solche Vereinigung läßt sich aufs leichteste verstehen, wenn man die zweite Form für das Radikal annimmt; doch steht die erste Form im allgemeinen in größerer Harmonie mit der Konstitution der Glimmerreihe. Wenn man die Xanthophyllit-Verbindung  $(\text{AlO}_2\text{R}'')_4\text{SiO}_4$  unabhängig von den Glimmern betrachtet, so läßt sie sich mit größter Einfachheit in folgender Weise schreiben, indem man sie in Olivin und Spinell aufspaltet nach dem Schema:



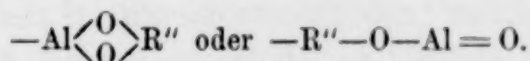
	Gefunden und reduziert	Berechnet
SiO <sub>2</sub>	16.97	17.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.14	44.71
CaO	13.50	13.00
MgO	20.92	20.63
H <sub>2</sub> O	4.47	4.64
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00
Gebildeter Spinell	43.96	43.94

Auf ähnlicher Grundlage berechnet, kann man gemäß den Analysen, welche SIPÖCZ veröffentlicht hat, Clintonit schreiben

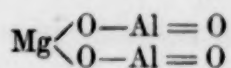


und Brandisit besitzt den gleichen allgemeinen Charakter mit einer geringen Beimengung des ersten der drei Xanthophyllit-Moleküle, wie wir sie in unserem Strukturausdruck gegeben haben. Ob Chloritoid ein wahres Glied dieser Gruppe ist, scheint ungewiss zu sein; aber wenn es der Fall ist, kann man seine Zusammensetzung schreiben  $\text{AlO}_2\text{Fe} \cdot \text{SiO}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{AlOH}$ , worin der letzte Faktor eine zweiwertige Gruppe, verwandt dem einwertigen  $\text{AlO}_2\text{H}_2$ , ist.

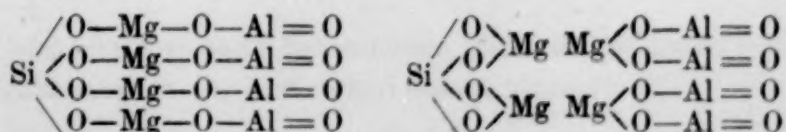
Was die endgültige Struktur der Gruppe  $\text{AlO}_2\text{R}''$  angeht, so kann sie auf zweierlei Art geschrieben werden, entweder:



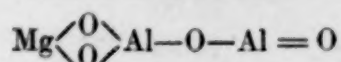
Die erstere Form entspricht der Gruppe  $-\text{Al}(\text{OH})_2$ , die zweite der Formel, welche gewöhnlich dem Spinell beigelegt wird:



In jedem Falle treten zwei Gruppen  $\text{AlO}_2\text{R}''$  zusammen, um ein Spinell-Molekül zu bilden, unter Aufnahme nur eines einzigen Magnesiumatoms. Eine solche Vereinigung läßt sich aufs leichteste verstehen, wenn man die zweite Form für das Radikal annimmt; doch steht die erste Form im allgemeinen in größerer Harmonie mit der Konstitution der Glimmerreihe. Wenn man die Xanthophyllit-Verbindung  $(\text{AlO}_2\text{R}'')_4\text{SiO}_4$  unabhängig von den Glimmern betrachtet, so läßt sie sich mit größter Einfachheit in folgender Weise schreiben, indem man sie in Olivin und Spinell aufspaltet nach dem Schema:



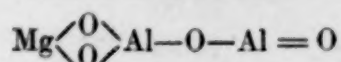
Wenn wir indessen, um Harmonie mit den Glimmerformeln zu bewahren, den ersten Ausdruck für  $\text{—AlO}_2\text{R''}$  annehmen, dann würde, wie es scheint, Spinell die Konstitution haben:



Obwohl die letztere Formel einigermaßen ungewöhnlich ist, so ist sie doch ganz und gar nicht unwahrscheinlich; aber zwischen ihr und ihrer Alternative können wir noch nicht sicher entscheiden. Eine andere offene Frage wird durch die Chlorite dargeboten, in welchen die Spinellbildung möglicherweise von der Gegenwart von  $\text{AlO}_2\text{Mg}$ -Gruppen herrühren kann. Unter dieser Voraussetzung indeß lassen sich die Chlorite nicht auf einfache Formeln zurückführen, und deshalb hat die Vermutung geringen Wert. Abgesehen von allen theoretischen Betrachtungen ist die Spinell-Reaktion, wie man sie mit Recht nennen kann, eine ganz neuartige in der Mineralchemie, und sie eröffnet eine bemerkenswerte Angriffsrichtung auf die schwierigen Aufgaben, welche noch vor uns liegen.

*Laboratory U. S. Geological Survey, Washington.*

Wenn wir indessen, um Harmonie mit den Glimmerformeln zu bewahren, den ersten Ausdruck für  $\text{—AlO}_2\text{R''}$  annehmen, dann würde, wie es scheint, Spinell die Konstitution haben:



Obwohl die letztere Formel einigermaßen ungewöhnlich ist, so ist sie doch ganz und gar nicht unwahrscheinlich; aber zwischen ihr und ihrer Alternative können wir noch nicht sicher entscheiden. Eine andere offene Frage wird durch die Chlorite dargeboten, in welchen die Spinellbildung möglicherweise von der Gegenwart von  $\text{AlO}_2\text{Mg}$ -Gruppen herrühren kann. Unter dieser Voraussetzung indeß lassen sich die Chlorite nicht auf einfache Formeln zurückführen, und deshalb hat die Vermutung geringen Wert. Abgesehen von allen theoretischen Betrachtungen ist die Spinell-Reaktion, wie man sie mit Recht nennen kann, eine ganz neuartige in der Mineralchemie, und sie eröffnet eine bemerkenswerte Angriffsrichtung auf die schwierigen Aufgaben, welche noch vor uns liegen.

*Laboratory U. S. Geological Survey, Washington.*

## Läfst sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen?

Von

F. W. SCHMIDT.

Die Frage „Läfst sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen“ ist schon sehr oft diskutiert worden. Es lag ja so nahe, die schöne Reaktion, nach welcher Arsenwasserstoff mit verdünnter Silberlösung sich umsetzt zu arseniger Säure und metallischem Silber, auch für quantitative Bestimmungen nutzbar zu machen. Aber in weitaus den meisten Fällen haben die zu diesem Zweck unternommenen Untersuchungen insofern zu keinem Resultate geführt, als es nicht gelingen wollte, weder Arsen noch Antimon vollständig in ihre flüchtigen Wasserstoffverbindungen zu verwandeln, obgleich in der Litteratur<sup>1</sup> Anzeichen dafür vorliegen, daß dies in gewissen Fällen erreicht wurde, namentlich dann, wenn es sich nur um geringe Arsenmengen handelte.

Trotz alledem war man zu keinem bindenden Abschlufs gelangt, und so fällt denn FRESSENIUS in seinem *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, 1, 641 eine geradezu vernichtende Kritik über diejenigen gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden, welchen die Flüchtigkeit des Arsen- und Antimonwasserstoffs zu Grunde liegt. Er schreibt: „Alle die Vorschläge, welche empfehlen, auf dieser Grundlage Arsen und Antimon in Lösungen zu bestimmen (indem man die Lösung mit Zink und Salzsäure zusammenbringt und das entweichende Gas durch Silberlösung leitet) sind unzuverlässig, weil stets nur gewisse Anteile des Arsens und Antimons in Form von Arsen- oder Antimonwasserstoff entweichen, während die Reste in der Entwicklungsflasche als Metalle zurückbleiben.“

Wenn ich mich nun dennoch veranlaßt sah, die Versuche in dieser Richtung wieder aufzunehmen, so geschah es deshalb, weil eine Beobachtung gezeigt hatte, daß der gesammte Arsen-Gehalt des käuflichen Zinkstaubs durch Behandeln mit Salzsäure als Arsenwasserstoff verflüchtigt werden konnte. Es wurde daher, um zu der gewünschten Bestimmungsmethode zu gelangen, folgendermaßen verfahren.

---

<sup>1</sup> Die obigen Gegenstand behandelnde Litteratur ist derart umfangreich, daß es leider nicht möglich ist, hier weiter darauf einzugehen.

## Läfst sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen?

Von

F. W. SCHMIDT.

Die Frage „Läfst sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen“ ist schon sehr oft diskutiert worden. Es lag ja so nahe, die schöne Reaktion, nach welcher Arsenwasserstoff mit verdünnter Silberlösung sich umsetzt zu arseniger Säure und metallischem Silber, auch für quantitative Bestimmungen nutzbar zu machen. Aber in weitaus den meisten Fällen haben die zu diesem Zweck unternommenen Untersuchungen insofern zu keinem Resultate geführt, als es nicht gelingen wollte, weder Arsen noch Antimon vollständig in ihre flüchtigen Wasserstoffverbindungen zu verwandeln, obgleich in der Litteratur<sup>1</sup> Anzeichen dafür vorliegen, daß dies in gewissen Fällen erreicht wurde, namentlich dann, wenn es sich nur um geringe Arsenmengen handelte.

Trotz alledem war man zu keinem bindenden Abschlufs gelangt, und so fällt denn FRESSENIUS in seinem *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, 1, 641 eine geradezu vernichtende Kritik über diejenigen gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden, welchen die Flüchtigkeit des Arsen- und Antimonwasserstoffs zu Grunde liegt. Er schreibt: „Alle die Vorschläge, welche empfehlen, auf dieser Grundlage Arsen und Antimon in Lösungen zu bestimmen (indem man die Lösung mit Zink und Salzsäure zusammenbringt und das entweichende Gas durch Silberlösung leitet) sind unzuverlässig, weil stets nur gewisse Anteile des Arsens und Antimons in Form von Arsen- oder Antimonwasserstoff entweichen, während die Reste in der Entwicklungsflasche als Metalle zurückbleiben.“

Wenn ich mich nun dennoch veranlaßt sah, die Versuche in dieser Richtung wieder aufzunehmen, so geschah es deshalb, weil eine Beobachtung gezeigt hatte, daß der gesammte Arsen-Gehalt des käuflichen Zinkstaubs durch Behandeln mit Salzsäure als Arsenwasserstoff verflüchtigt werden konnte. Es wurde daher, um zu der gewünschten Bestimmungsmethode zu gelangen, folgendermaßen verfahren.

---

<sup>1</sup> Die obigen Gegenstand behandelnde Litteratur ist derart umfangreich, daß es leider nicht möglich ist, hier weiter darauf einzugehen.

Zunächst mußte die Richtigkeit erwähnter Beobachtung auch quantitativ<sup>1</sup> erhärtet werden: 10 g des käuflichen Zinkstaubes löste man vorsichtig in starker Salpetersäure<sup>2</sup> auf, verjagte durch Eindampfen der erhaltenen Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade die vorhandene Salpetersäure und destillierte nach der Reduktion der Arsensäure mittelst Ferrochlorid das Arsen als  $\text{AsCl}_3$ , gemäß dem Verfahren von E. FISCHER,<sup>3</sup> über. Im Destillate wurde hierauf der Arsen-Gehalt in gewohnter Weise als Trisulfid bestimmt, wonach der käufliche Zinkstaub **0.04** Procent metallischen Arsens enthält. Zur Kontrolle wurde mit weiteren 10 g des Zinkstaubes die gleiche Operation vollzogen, auf Zusatz von überschüssigem Ferrochlorid das  $\text{AsCl}_3$  übergetrieben, sodann das Destillat mit doppelt-kohlensaurem Natrium übersättigt und der Arsen-Gehalt mittelst  $1/10$  Normal-Jodlösung titriert; die verbrauchten **1.16** ccm der Titerflüssigkeit entsprechen gleichfalls **0.04** Procent metallischem Arsen.

Da hierdurch der Arsen-Gehalt des käuflichen Zinkstaubes festgestellt war, konnte man zu der Bestimmung des Arsens in Form von Arsenwasserstoff übergehen. Der zu diesem Zweck benutzte Apparat bestand aus einem Rundkolben von 200 ccm Inhalt, welcher mit einem Tropftrichter und einem Gasableitungsrohr, das zu drei Absorptionsgefäßen von je 100 ccm Inhalt führt, versehen ist.<sup>4</sup> Der Rundkolben befindet sich auf einem Wasserbade, um die Reaktion durch Erwärmen unterstützen zu können. Der Abstand des ersten Absorptionsgefäßes vom Rundkolben beträgt mindestens 20 cm, damit die Flüssigkeit des ersteren sich nicht erwärme.<sup>5</sup> Das erste Absorptionsgefäß ist zur Hälfte mit Silberlösung von der Konzentration 1 : 50, das zweite mit solcher von der Konzentration 1 : 10 gefüllt und das dritte Absorptionsgefäß enthält Brom-Salzsäure.

<sup>1</sup> Bei den Vorversuchen wurde ich von den Herren HALLE und HELMECKE in liebenswürdiger Weise unterstützt, wofür ich beiden Herren auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

<sup>2</sup> Die Anwendung von konzentrierter Salpetersäure verfolgte den Zweck, einer Verflüchtigung von Spuren Arsens beim Auflösen des Zinkstaubes von vornherein vorzubeugen.

<sup>3</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **208**, 182.

<sup>4</sup> Als Verschlüsse wurden Gummistopfen angewendet. Das Gasableitungsrohr ragt nicht in den Kolben hinein, sondern es befindet sich seine Öffnung in gleicher Linie mit der unteren Fläche des Korks; die Einleitungsröhren enden spitz.

<sup>5</sup> Dadurch könnte leicht eine Bildung von Arsensäure veranlaßt werden indem nur in der Kälte die Reaktion nach der Gleichung,  $2\text{AsH}_3 + 12\text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{HNO}_3 + 12\text{Ag}$ , sich vollzieht.

Zunächst mußte die Richtigkeit erwähnter Beobachtung auch quantitativ<sup>1</sup> erhärtet werden: 10 g des käuflichen Zinkstaubes löste man vorsichtig in starker Salpetersäure<sup>2</sup> auf, verjagte durch Eindampfen der erhaltenen Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade die vorhandene Salpetersäure und destillierte nach der Reduktion der Arsensäure mittelst Ferrochlorid das Arsen als  $\text{AsCl}_3$ , gemäß dem Verfahren von E. FISCHER,<sup>3</sup> über. Im Destillate wurde hierauf der Arsen-Gehalt in gewohnter Weise als Trisulfid bestimmt, wonach der käufliche Zinkstaub **0.04** Procent metallischen Arsens enthält. Zur Kontrolle wurde mit weiteren 10 g des Zinkstaubes die gleiche Operation vollzogen, auf Zusatz von überschüssigem Ferrochlorid das  $\text{AsCl}_3$  übergetrieben, sodann das Destillat mit doppelt-kohlensaurem Natrium übersättigt und der Arsen-Gehalt mittelst  $1/10$  Normal-Jodlösung titriert; die verbrauchten **1.16** ccm der Titerflüssigkeit entsprechen gleichfalls **0.04** Procent metallischem Arsen.

Da hierdurch der Arsen-Gehalt des käuflichen Zinkstaubes festgestellt war, konnte man zu der Bestimmung des Arsens in Form von Arsenwasserstoff übergehen. Der zu diesem Zweck benutzte Apparat bestand aus einem Rundkolben von 200 ccm Inhalt, welcher mit einem Tropftrichter und einem Gasableitungsrohr, das zu drei Absorptionsgefäßen von je 100 ccm Inhalt führt, versehen ist.<sup>4</sup> Der Rundkolben befindet sich auf einem Wasserbade, um die Reaktion durch Erwärmen unterstützen zu können. Der Abstand des ersten Absorptionsgefäßes vom Rundkolben beträgt mindestens 20 cm, damit die Flüssigkeit des ersteren sich nicht erwärme.<sup>5</sup> Das erste Absorptionsgefäß ist zur Hälfte mit Silberlösung von der Konzentration 1 : 50, das zweite mit solcher von der Konzentration 1 : 10 gefüllt und das dritte Absorptionsgefäß enthält Brom-Salzsäure.

---

<sup>1</sup> Bei den Vorversuchen wurde ich von den Herren HALLE und HELMECKE in liebenswürdiger Weise unterstützt, wofür ich beiden Herren auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

<sup>2</sup> Die Anwendung von konzentrierter Salpetersäure verfolgte den Zweck, einer Verflüchtigung von Spuren Arsens beim Auflösen des Zinkstaubes von vornherein vorzubeugen.

<sup>3</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **208**, 182.

<sup>4</sup> Als Verschlüsse wurden Gummistopfen angewendet. Das Gasableitungsrohr ragt nicht in den Kolben hinein, sondern es befindet sich seine Öffnung in gleicher Linie mit der unteren Fläche des Korks; die Einleitungsröhren enden spitz.

<sup>5</sup> Dadurch könnte leicht eine Bildung von Arsensäure veranlaßt werden indem nur in der Kälte die Reaktion nach der Gleichung,  $2\text{AsH}_3 + 12\text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{HNO}_3 + 12\text{Ag}$ , sich vollzieht.

Es wurden nun 10 g des käuflichen Zinkstaubes in den Rundkolben eingewogen. Nachdem man die Substanz mit Wasser durchfeuchtet, stellte man den Apparat zusammen und liefs durch den Tropftrichter allmählich Salzsäure — 1 Vol. konzentrierter Säure war mit 1 Vol. Wasser verdünnt worden — zu dem Zinkstaub hinzufliessen. Das sich entwickelnde Gas schied in dem ersten Absorptionsgefäfs alsbald schwarzes metallisches Silber ab. Sowie die Gasentwicklung anfang träge zu werden, entzündete man die Flamme unter dem Wasserbad und leitete, als völlige Lösung des Zinkstaubes eingetreten war, unter weiterem Erwärmen des Kolben-Inhalts einen langsamen Strom mittelst Silberlösung (1 : 10) gewaschenen, also arsenfreien Wasserstoffs ungefähr eine halbe Stunde durch den Apparat, um die letzten Anteile von Arsenwasserstoff aus dem Rundkolben zu entfernen. Der Inhalt des dritten Absorptionsgefäßes und auch die Flüssigkeit des Rundkolbens zeigte sich jetzt bei näherer Prüfung vollkommen arsenfrei; alles Arsen hatte sich demnach, übereinstimmend mit der ersten Beobachtung, als Wasserstoffverbindung verflüchtigt, und zugleich war die Umsetzung des Arsenwasserstoffs mit der Silberlösung schon im zweiten Absorptionsgefäfs vollendet, so dafs das dritte keine Spur Arsen enthielt. Aus dem Inhalt des ersten und zweiten Absorptionsgefäßes schied man hierauf das überschüssige Silber mit Chlornatriumlösung ab und titrierte den Arsen-Gehalt des Filtrates vom Chlorsilber nach Zusatz von doppelt kohlensaurem Natrium mittelst  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung. Man verbrauchte bis zum Eintritt der Blaufärbung, wie vorausszusehen war, wiederum **1.16** ccm der Titerflüssigkeit, entsprechend einem Gehalte des käuflichen Zinkstaubs von **0.04** Procent metallischem Arsen.

Dieses Ergebnis machte es sehr wahrscheinlich, dafs die vollständige Verflüchtigung des Arsens aus dem Zinkstaub als Arsenwasserstoff darauf beruhe, dafs das Arsen im Zinkstaub als Arsenszink<sup>1</sup> vorhanden ist, oder auch in einem solchen fein verteilten metallischen Zustande, welcher die quantitative Umwandlung des Arsens in seine Wasserstoffverbindung aufs energischste unterstützt. Es mußte deshalb in anderen Fällen gleichfalls eine quantitative Verflüchtigung zu erreichen sein, wenn man nur das Arsen in einen, der Verbindung

---

<sup>1</sup> VOGEL, *Ann. Chem. Pharm.* **20**, 189, erhielt Arsenszink,  $\text{AsZn}_2$ , indem er in 64.6 g geschmolzenes Zink 37.6 g fein gepulvertes Arsen eintrug. Die Verbindung entwickelte mit verdünnten Säuren reinen, wasserstofffreien Arsenwasserstoff; vergl. auch SCUBEIRAN, *Ann. chim. phys.* [2], **23**, 307 und **43**, 207.

Es wurden nun 10 g des käuflichen Zinkstaubes in den Rundkolben eingewogen. Nachdem man die Substanz mit Wasser durchfeuchtet, stellte man den Apparat zusammen und liefs durch den Tropftrichter allmählich Salzsäure — 1 Vol. konzentrierter Säure war mit 1 Vol. Wasser verdünnt worden — zu dem Zinkstaub hinzufliessen. Das sich entwickelnde Gas schied in dem ersten Absorptionsgefäfs alsbald schwarzes metallisches Silber ab. Sowie die Gasentwicklung anfang träge zu werden, entzündete man die Flamme unter dem Wasserbad und leitete, als völlige Lösung des Zinkstaubes eingetreten war, unter weiterem Erwärmen des Kolben-Inhalts einen langsamen Strom mittelst Silberlösung (1 : 10) gewaschenen, also arsenfreien Wasserstoffs ungefähr eine halbe Stunde durch den Apparat, um die letzten Anteile von Arsenwasserstoff aus dem Rundkolben zu entfernen. Der Inhalt des dritten Absorptionsgefäßes und auch die Flüssigkeit des Rundkolbens zeigte sich jetzt bei näherer Prüfung vollkommen arsenfrei; alles Arsen hatte sich demnach, übereinstimmend mit der ersten Beobachtung, als Wasserstoffverbindung verflüchtigt, und zugleich war die Umsetzung des Arsenwasserstoffs mit der Silberlösung schon im zweiten Absorptionsgefäfs vollendet, so dafs das dritte keine Spur Arsen enthielt. Aus dem Inhalt des ersten und zweiten Absorptionsgefäßes schied man hierauf das überschüssige Silber mit Chlornatriumlösung ab und titrierte den Arsen-Gehalt des Filtrates vom Chlorsilber nach Zusatz von doppelt kohlensaurem Natrium mittelst  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung. Man verbrauchte bis zum Eintritt der Blaufärbung, wie vorausszusehen war, wiederum **1.16** ccm der Titerflüssigkeit, entsprechend einem Gehalte des käuflichen Zinkstaubs von **0.04** Procent metallischem Arsen.

Dieses Ergebnis machte es sehr wahrscheinlich, dafs die vollständige Verflüchtigung des Arsens aus dem Zinkstaub als Arsenwasserstoff darauf beruhe, dafs das Arsen im Zinkstaub als Arsenszink<sup>1</sup> vorhanden ist, oder auch in einem solchen fein verteilten metallischen Zustande, welcher die quantitative Umwandlung des Arsens in seine Wasserstoffverbindung aufs energischste unterstützt. Es mußte deshalb in anderen Fällen gleichfalls eine quantitative Verflüchtigung zu erreichen sein, wenn man nur das Arsen in einen, der Verbindung

---

<sup>1</sup> VOGEL, *Ann. Chem. Pharm.* **20**, 189, erhielt Arsenszink,  $\text{AsZn}_2$ , indem er in 64.6 g geschmolzenes Zink 37.6 g fein gepulvertes Arsen eintrug. Die Verbindung entwickelte mit verdünnten Säuren reinen, wasserstofffreien Arsenwasserstoff; vergl. auch SCUBEIRAN, *Ann. chim. phys.* [2], **23**, 307 und **43**, 207.

resp. feinen metallischen Verteilung möglichst analogen Zustand überführte.

Zur Entscheidung der Richtigkeit dieser Annahme brachte man in den Rundkolben oben beschriebenen Apparates außer 30 g pulverisierten<sup>1</sup> Zinks 20 ccm einer einprocentigen Arsenik-Lösung, welche 0.119 g reines Arsentrionyd enthielten.<sup>2</sup> Das erste Absorptionsgefäß wurde wieder mit Silberlösung 1 : 50 beschickt, das zweite und auch das dritte mit Silberlösung 1 : 10. Mittels des Tropftrichters liefs man, nachdem der Apparat zusammengefügt worden, wie vorher Salzsäure (1 : 1) zufließen, erwärmte bis zur völligen Auflösung des Zinks und leitete schliesslich arsenfreien Wasserstoff durch den Apparat. Die Titration des Inhaltes der Absorptionsgefäße erforderte, nach der Ausfällung des überschüssigen Silbers durch Chlornatrium u. s. w., aber nur 38.4 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung, was 0.190 g arseniger Säure entspricht; es waren somit beinahe 5 Procent des ursprünglich vorhandenen Arsens in dem Rundkolben zurückgeblieben, ein Resultat, welches die früher gewonnenen anderer Autoren bestätigt.<sup>3</sup>

Nun kam der entscheidende Versuch, welcher in gleicher Weise mit 20 ccm der einprocentigen Arsenik-Lösung und 30 g pulverisierten Zinks ausgeführt wurde. Als nach etwa einstündigem Erwärmen die Wasserstoffentwicklung ziemlich träge geworden war, fügte man durch den Tropftrichter ein solches Mittel zum Kolbeninhalt hinzu, das jenen „der Verbindung resp. feinen metallischen Verteilung möglichst analogen Zustand“ des Arsens herbeiführen

---

<sup>1</sup> Zink läfst sich bekanntlich bei 205° leicht pulverisieren. Es wurde das Zink deshalb in diesem Zustande verwendet, weil auch seine Beschaffenheit auf die Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff einen Einfluß ausüben konnte.— Sowohl das zu den Versuchen benutzte chemisch reine Zink, als auch die Salzsäure wurden vor jedem Versuch genau auf etwaigen Arsengehalt untersucht; beide Substanzen erwiesen sich so gut als arsenfrei. (Vergl. weiter unten.)

<sup>2</sup> Es war 1 g käuflicher arseniger Säure in 100 ccm Wasser aufgelöst worden. 20 ccm dieser Lösung verbrauchten bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung 40.2 ccm derselben, entsprechend einem Gehalte von 0.199 g reinen Arsentrionydes.

<sup>3</sup> Zwei weitere Versuche, bei welchen man auf das Zink die mit Salzsäure versetzte Arseniklösung durch den Tropftrichter zufließen liefs und die letzten Anteile des Zinks unter Durchleiten von Wasserstoff löste, ergaben ein etwas günstigeres Resultat; immerhin blieben aber noch gegen 4% arseniger Säure im Rundkolben zurück.

resp. feinen metallischen Verteilung möglichst analogen Zustand überführte.

Zur Entscheidung der Richtigkeit dieser Annahme brachte man in den Rundkolben oben beschriebenen Apparates außer 30 g pulverisierten<sup>1</sup> Zinks 20 ccm einer einprocentigen Arsenik-Lösung, welche 0.119 g reines Arsentrionyd enthielten.<sup>2</sup> Das erste Absorptionsgefäß wurde wieder mit Silberlösung 1 : 50 beschickt, das zweite und auch das dritte mit Silberlösung 1 : 10. Mittels des Tropftrichters liefs man, nachdem der Apparat zusammengefügt worden, wie vorher Salzsäure (1 : 1) zufließen, erwärmte bis zur völligen Auflösung des Zinks und leitete schliesslich arsenfreien Wasserstoff durch den Apparat. Die Titration des Inhaltes der Absorptionsgefäße erforderte, nach der Ausfällung des überschüssigen Silbers durch Chlornatrium u. s. w., aber nur 38.4 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung, was 0.190 g arseniger Säure entspricht; es waren somit beinahe 5 Procent des ursprünglich vorhandenen Arsens in dem Rundkolben zurückgeblieben, ein Resultat, welches die früher gewonnenen anderer Autoren bestätigt.<sup>3</sup>

Nun kam der entscheidende Versuch, welcher in gleicher Weise mit 20 ccm der einprocentigen Arsenik-Lösung und 30 g pulverisierten Zinks ausgeführt wurde. Als nach etwa einstündigem Erwärmen die Wasserstoffentwicklung ziemlich träge geworden war, fügte man durch den Tropftrichter ein solches Mittel zum Kolbeninhalt hinzu, das jenen „der Verbindung resp. feinen metallischen Verteilung möglichst analogen Zustand“ des Arsens herbeiführen

---

<sup>1</sup> Zink läfst sich bekanntlich bei 205° leicht pulverisieren. Es wurde das Zink deshalb in diesem Zustande verwendet, weil auch seine Beschaffenheit auf die Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff einen Einfluß ausüben konnte.— Sowohl das zu den Versuchen benutzte chemisch reine Zink, als auch die Salzsäure wurden vor jedem Versuch genau auf etwaigen Arsengehalt untersucht; beide Substanzen erwiesen sich so gut als arsenfrei. (Vergl. weiter unten.)

<sup>2</sup> Es war 1 g käuflicher arseniger Säure in 100 ccm Wasser aufgelöst worden. 20 ccm dieser Lösung verbrauchten bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung 40.2 ccm derselben, entsprechend einem Gehalte von 0.199 g reinen Arsentrionydes.

<sup>3</sup> Zwei weitere Versuche, bei welchen man auf das Zink die mit Salzsäure versetzte Arseniklösung durch den Tropftrichter zufließen liefs und die letzten Anteile des Zinks unter Durchleiten von Wasserstoff löste, ergaben ein etwas günstigeres Resultat; immerhin blieben aber noch gegen 4% arseniger Säure im Rundkolben zurück.

sollte, nämlich eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür.<sup>1</sup> In demselben Moment, in welchem diese in die klare Flüssigkeit des Rundkolbens eintropfte, entstand sofort eine Trübung, dann eine dunkle Fällung; beides, Trübung und Fällung, verschwand nach einigen Minuten, nachdem man zur Belebung der Wasserstoffentwicklung etwas Platinchlorid zugesetzt hatte, und die Flüssigkeit zeigte wieder ihr vorheriges Aussehen. Hierauf wurde noch ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde erhitzt und dann die gleiche Zeitdauer ein Strom arsenfreien Wasserstoffs durch den Apparat geleitet. Jetzt ergab die Titration des Inhaltes der Absorptionsgefäße genau **0.199 g** arsenige Säure, indem **40.2 ccm**  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung zur Überführung derselben in Arsensäure notwendig waren; auch zeigte bei näherer Prüfung der Rückstand im Rundkolben keine Spur von Arsenreaktion.

Daraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die oben gemachte Annahme richtig ist, obwohl es sich denken läßt, daß das Zinnchlorür, abgesehen von seiner Fähigkeit, Arsen in höchst fein verteiltem metallischen Zustande niederzuschlagen, auch noch katalytisch wirkt, indem in der Flüssigkeit fortwährend Zinnchlorür regeneriert wird. Die Wirkungsweise desselben findet übrigens eine weitere Erklärung durch folgende Beobachtung: Es wurde wie gewöhnlich gearbeitet und, als das Zink im Rundkolben größtenteils gelöst war, Zinnchlorürlösung, enthaltend 1 resp. 2 g metallisches Zinn,<sup>2</sup> langsam durch den Tropftrichter hinzufliessen lassen. Das Zinn schied sich dabei nach und nach ziemlich rasch als schwammige Masse ab, welche auch auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure nur schwierig sich löste, leicht aber durch Hinzufügen von etwas Platinchlorid unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zur Lösung gebracht werden konnte. Diese schwammigen Massen nahm man zur näheren Prüfung aus der Flüssigkeit heraus und wusch sie mit destilliertem Wasser; es zeigte sich nun, daß sie die Hauptmenge des noch in der Flüssigkeit vorhandenen Arsens aufgenommen hatten, so daß letztere nur Spuren davon enthielt. Ob in diesem Fall wirklich eine „Verbindung“ des sich abscheidenden Arsens mit dem schwammig niederfallenden Zinn zu Arsenzinn stattfindet, oder ob dasselbe in „feiner metallischer Verteilung“ in dem Zinnschwamm vorhanden ist, möge dahingestellt bleiben.

<sup>1</sup> Dieselbe wurde erhalten durch Auflösen von arsenfreiem Stanniol in konzentrierter Salzsäure.

<sup>2</sup> Absichtlich wurden diese verhältnismäßig großen Mengen von Zinnchlorür zum Versuch verwendet, um das Beobachten zu erleichtern.

sollte, nämlich eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür.<sup>1</sup> In demselben Moment, in welchem diese in die klare Flüssigkeit des Rundkolbens eintropfte, entstand sofort eine Trübung, dann eine dunkle Fällung; beides, Trübung und Fällung, verschwand nach einigen Minuten, nachdem man zur Belebung der Wasserstoffentwicklung etwas Platinchlorid zugesetzt hatte, und die Flüssigkeit zeigte wieder ihr vorheriges Aussehen. Hierauf wurde noch ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde erhitzt und dann die gleiche Zeitdauer ein Strom arsenfreien Wasserstoffs durch den Apparat geleitet. Jetzt ergab die Titration des Inhaltes der Absorptionsgefäße genau **0.199 g** arsenige Säure, indem **40.2 ccm**  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung zur Überführung derselben in Arsensäure notwendig waren; auch zeigte bei näherer Prüfung der Rückstand im Rundkolben keine Spur von Arsenreaktion.

Daraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die oben gemachte Annahme richtig ist, obwohl es sich denken läßt, daß das Zinnchlorür, abgesehen von seiner Fähigkeit, Arsen in höchst fein verteiltem metallischen Zustande niederzuschlagen, auch noch katalytisch wirkt, indem in der Flüssigkeit fortwährend Zinnchlorür regeneriert wird. Die Wirkungsweise desselben findet übrigens eine weitere Erklärung durch folgende Beobachtung: Es wurde wie gewöhnlich gearbeitet und, als das Zink im Rundkolben größtenteils gelöst war, Zinnchlorürlösung, enthaltend 1 resp. 2 g metallisches Zinn,<sup>2</sup> langsam durch den Tropftrichter hinzufliessen lassen. Das Zinn schied sich dabei nach und nach ziemlich rasch als schwammige Masse ab, welche auch auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure nur schwierig sich löste, leicht aber durch Hinzufügen von etwas Platinchlorid unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zur Lösung gebracht werden konnte. Diese schwammigen Massen nahm man zur näheren Prüfung aus der Flüssigkeit heraus und wusch sie mit destilliertem Wasser; es zeigte sich nun, daß sie die Hauptmenge des noch in der Flüssigkeit vorhandenen Arsens aufgenommen hatten, so daß letztere nur Spuren davon enthielt. Ob in diesem Fall wirklich eine „Verbindung“ des sich abscheidenden Arsens mit dem schwammig niederfallenden Zinn zu Arsenzinn stattfindet, oder ob dasselbe in „feiner metallischer Verteilung“ in dem Zinnschwamm vorhanden ist, möge dahingestellt bleiben.

<sup>1</sup> Dieselbe wurde erhalten durch Auflösen von arsenfreiem Stanniol in konzentrierter Salzsäure.

<sup>2</sup> Absichtlich wurden diese verhältnismäßig großen Mengen von Zinnchlorür zum Versuch verwendet, um das Beobachten zu erleichtern.

Bei einem Kontroll-Versuche wurden nachfolgende Bedingungen eingehalten. Da nämlich das Arbeiten mit oben beschriebenem Apparate die Unbequemlichkeit darbot, daß das Hinzufügen von Flüssigkeiten durch den Tropftrichter in den erhitzten Rundkolben nur mit äußerster Vorsicht geschehen konnte, um ein durch die momentane Abkühlung hervorgerufenen Zurücksteigen zu verhindern, so wurde nach dem Rundkolben, welcher jetzt 300 ccm Inhalt besaß, eine Woulffsche Flasche von 150 ccm Inhalt eingeschaltet, deren Gaszuleitungsrohr mit einem Bunsenschen Ventil oder einem gläsernen Kugelventil versehen war. Dadurch wurde ein Zurücksteigen zur Unmöglichkeit gemacht, und es war nicht mehr notwendig, das Funktionieren des Apparates fortwährend zu beobachten. Die Woulffsche Flasche stand noch mit drei Vorlagen von 100 ccm Inhalt in Verbindung; sämtliche enthielten Silberlösung 1 : 50 und zwar die Woulffsche Flasche so viel, als dem zum Versuch dienenden Arsen entsprach. Ferner wurde die Vorsichtsmaßregel angewendet, daß man durch den Tropftrichter alle Flüssigkeiten in den Rundkolben mittelst darauf drückenden Wasserstoff zum Einfließen brachte, wodurch ein etwaiges Aufsteigen von Gasblasen im Tropftrichter von vornherein ausgeschlossen war.

Indem nun das zum Versuch benutzte Zink<sup>1</sup> bei genauer Prüfung einen minimalen Arsen-Gehalt hatte erkennen lassen, so wurde dieser zunächst im Apparate bestimmt. 30 g des Zinks ergaben so einen Arsen-Gehalt von 0.00375 Procent, entsprechend den 0.3 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung, die bei der Titration des Inhaltes der Vorlagen verbraucht wurden. Wenn man daher wieder 20 ccm der einprocentigen Arsenik-Lösung, welche bei der Titration wie früher 40.2 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung erforderten, im Apparate mittelst 30 g des Zinks als Arsenwasserstoff verflüchtigte, mußte die Titration der Vorlagen nach Abscheidung des überschüssigen Silbers u. s. w. ein Plus von 0.3 ccm Titerflüssigkeit aufweisen. Dies war auch in der That der Fall. Denn es wurden beim Titrieren verbraucht 40.47 ccm, somit gefunden 40.17 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung.<sup>2</sup> Damit wäre also die Brauchbarkeit der Methode erwiesen.

---

<sup>1</sup> Es war das also nicht dasselbe Zink, wie das zu den ersten Versuchen verwendete, da letzteres aufgebraucht worden.

<sup>2</sup> Eine sorgfältige Prüfung des Inhaltes vom Rundkolben zeigte nach beendetem Versuch vollkommene Abwesenheit von Arsen. — Auch bei diesem Versuche war Zinnchlorür aus 1 g Zinn, als die 30 g Zink größtenteils gelöst waren, zugefügt und das ausgeschiedene schwammige Zinn mit Platinchlorid in Lösung gebracht worden.

Bei einem Kontroll-Versuche wurden nachfolgende Bedingungen eingehalten. Da nämlich das Arbeiten mit oben beschriebenem Apparate die Unbequemlichkeit darbot, daß das Hinzufügen von Flüssigkeiten durch den Tropftrichter in den erhitzten Rundkolben nur mit äußerster Vorsicht geschehen konnte, um ein durch die momentane Abkühlung hervorgerufenes Zurücksteigen zu verhindern, so wurde nach dem Rundkolben, welcher jetzt 300 ccm Inhalt besaß, eine Woulffsche Flasche von 150 ccm Inhalt eingeschaltet, deren Gaszuleitungsrohr mit einem Bunsenschen Ventil oder einem gläsernen Kugelventil versehen war. Dadurch wurde ein Zurücksteigen zur Unmöglichkeit gemacht, und es war nicht mehr notwendig, das Funktionieren des Apparates fortwährend zu beobachten. Die Woulffsche Flasche stand noch mit drei Vorlagen von 100 ccm Inhalt in Verbindung; sämtliche enthielten Silberlösung 1 : 50 und zwar die Woulffsche Flasche so viel, als dem zum Versuch dienenden Arsen entsprach. Ferner wurde die Vorsichtsmaßregel angewendet, daß man durch den Tropftrichter alle Flüssigkeiten in den Rundkolben mittelst darauf drückenden Wasserstoff zum Einfließen brachte, wodurch ein etwaiges Aufsteigen von Gasblasen im Tropftrichter von vornherein ausgeschlossen war.

Indem nun das zum Versuch benutzte Zink<sup>1</sup> bei genauer Prüfung einen minimalen Arsen-Gehalt hatte erkennen lassen, so wurde dieser zunächst im Apparate bestimmt. 30 g des Zinks ergaben so einen Arsen-Gehalt von 0.00375 Procent, entsprechend den 0.3 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung, die bei der Titration des Inhaltes der Vorlagen verbraucht wurden. Wenn man daher wieder 20 ccm der einprocentigen Arsenik-Lösung, welche bei der Titration wie früher 40.2 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung erforderten, im Apparate mittelst 30 g des Zinks als Arsenwasserstoff verflüchtigte, mußte die Titration der Vorlagen nach Abscheidung des überschüssigen Silbers u. s. w. ein Plus von 0.3 ccm Titerflüssigkeit aufweisen. Dies war auch in der That der Fall. Denn es wurden beim Titrieren verbraucht 40.47 ccm, somit gefunden 40.17 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung.<sup>2</sup> Damit wäre also die Brauchbarkeit der Methode erwiesen.

---

<sup>1</sup> Es war das also nicht dasselbe Zink, wie das zu den ersten Versuchen verwendete, da letzteres aufgebraucht worden.

<sup>2</sup> Eine sorgfältige Prüfung des Inhaltes vom Rundkolben zeigte nach beendetem Versuch vollkommene Abwesenheit von Arsen. — Auch bei diesem Versuche war Zinnchlorür aus 1 g Zinn, als die 30 g Zink größtenteils gelöst waren, zugefügt und das ausgeschiedene schwammige Zinn mit Platinchlorid in Lösung gebracht worden.

Es sollen übrigens noch weitere Versuche angestellt und die Methode namentlich daraufhin untersucht werden, ob dieselbe für eine Trennung des Arsens vom Antimon resp. zu einer Bestimmung beider Elemente nebeneinander eventuell verwertbar ist: während Arsenwasserstoff mit verdünnter Silberlösung reagiert unter Bildung von arseniger Säure und Abscheidung von metallischem Silber, fällt bekanntlich Antimonwasserstoff aus verdünnter Silberlösung, auch wenn die Konzentration derselben nur 1 : 80 beträgt, lediglich schwarzes Antimonsilber aus, auf welcher Eigenschaft die Trennung der beiden Elemente sich begründen liefse.

Dieser tiefgreifende Unterschied im Verhalten beider Wasserstoffverbindungen gegen verdünnte Silberlösung ist auch von Interesse für die Theorie. Wenn man bedenkt, daß bei den Sauerstoffverbindungen der dreiwertigen Elemente N, P, As, Sb, also in  $N_2O_3$ ,  $P_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  der saure Charakter immer mehr abnimmt, mit höherem Atomgewicht desto basischere Eigenschaften sich bemerkbar machen, und daß bei den entsprechenden Wasserstoffverbindungen, also bei  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$  das Verhalten gerade ein umgekehrtes ist, so liegt es nahe dem Antimonwasserstoff schwach saure Eigenschaften zuzuschreiben, was in der Einwirkung auf verdünnte Silberlösung klaren Ausdruck findet. Für die Auffassung des Antimonwasserstoffs als schwache Säure — und zwar ist er eine schwächere Säure als Schwefelwasserstoff — spricht auch sehr das Vorkommen von Antimonsilber in der Natur, während Arsensilber weder chemisch<sup>1</sup> noch als Mineral<sup>2</sup> bekannt ist.

Die oben beschriebene Methode bietet nun ein einfaches Mittel dar zur quantitativen Bestimmung des Arsens und hat namentlich Wichtigkeit für die Toxikologie, da bei forensischen Untersuchungen das Arsen fast ausschließlich nach der MARSHSchen Probe nachgewiesen wird.

*Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.*

<sup>1</sup> Arsenwasserstoff bildet lediglich die gelbe Doppelverbindung,  $AsAg_3 \cdot 3NO_3Ag$ , aber auch nur dann, wenn man ihn mit sehr konzentrierter Silberlösung (1 : 1) zusammenbringt; übrigens wird diese gelbe Doppelverbindung schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt. — HAUTEFEUILLE und PERREY sprechen allerdings, *Compt. rend.* 98, 137, von einem Arsensilber, ohne aber anzugeben, wie sie dasselbe dargestellt haben; da dieses Arsensilber von ihnen höchst wahrscheinlich durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Silber erhalten wurde, so ist es für obige Betrachtungsweise, die sich mit der Bildung der Verbindung auf nassem Wege beschäftigt, vollkommen irrelevant.

<sup>2</sup> Vergl. KENNGOTT, *Wien. Akad. Ber.* 10, 180.

Es sollen übrigens noch weitere Versuche angestellt und die Methode namentlich daraufhin untersucht werden, ob dieselbe für eine Trennung des Arsens vom Antimon resp. zu einer Bestimmung beider Elemente nebeneinander eventuell verwertbar ist: während Arsenwasserstoff mit verdünnter Silberlösung reagiert unter Bildung von arseniger Säure und Abscheidung von metallischem Silber, fällt bekanntlich Antimonwasserstoff aus verdünnter Silberlösung, auch wenn die Konzentration derselben nur 1 : 80 beträgt, lediglich schwarzes Antimonsilber aus, auf welcher Eigenschaft die Trennung der beiden Elemente sich begründen liefse.

Dieser tiefgreifende Unterschied im Verhalten beider Wasserstoffverbindungen gegen verdünnte Silberlösung ist auch von Interesse für die Theorie. Wenn man bedenkt, daß bei den Sauerstoffverbindungen der dreiwertigen Elemente N, P, As, Sb, also in  $N_2O_3$ ,  $P_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  der saure Charakter immer mehr abnimmt, mit höherem Atomgewicht desto basischere Eigenschaften sich bemerkbar machen, und daß bei den entsprechenden Wasserstoffverbindungen, also bei  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$  das Verhalten gerade ein umgekehrtes ist, so liegt es nahe dem Antimonwasserstoff schwach saure Eigenschaften zuzuschreiben, was in der Einwirkung auf verdünnte Silberlösung klaren Ausdruck findet. Für die Auffassung des Antimonwasserstoffs als schwache Säure — und zwar ist er eine schwächere Säure als Schwefelwasserstoff — spricht auch sehr das Vorkommen von Antimonsilber in der Natur, während Arsensilber weder chemisch<sup>1</sup> noch als Mineral<sup>2</sup> bekannt ist.

Die oben beschriebene Methode bietet nun ein einfaches Mittel dar zur quantitativen Bestimmung des Arsens und hat namentlich Wichtigkeit für die Toxikologie, da bei forensischen Untersuchungen das Arsen fast ausschließlich nach der MARSHSchen Probe nachgewiesen wird.

*Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.*

<sup>1</sup> Arsenwasserstoff bildet lediglich die gelbe Doppelverbindung,  $AsAg_3 \cdot 3NO_3Ag$ , aber auch nur dann, wenn man ihn mit sehr konzentrierter Silberlösung (1 : 1) zusammenbringt; übrigens wird diese gelbe Doppelverbindung schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt. — HAUTEFEUILLE und PERREY sprechen allerdings, *Compt. rend.* 98, 137, von einem Arsensilber, ohne aber anzugeben, wie sie dasselbe dargestellt haben; da dieses Arsensilber von ihnen höchst wahrscheinlich durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Silber erhalten wurde, so ist es für obige Betrachtungsweise, die sich mit der Bildung der Verbindung auf nassem Wege beschäftigt, vollkommen irrelevant.

<sup>2</sup> Vergl. KENNGOTT, *Wien. Akad. Ber.* 10, 180.

## Über die Einwirkung metallischen Molybdäns und Wolframs auf Lösungen von Silber, Gold und anderen Metallen.

Von

EDGAR F. SMITH.

Wenn metallisches Molybdän, welches durch Reduktion von Molybdäntrioxyd in einem Wasserstoffstrom unter starker Erhitzung dargestellt war, zu einer Lösung von salpetersaurem Silber gegeben wird, tritt sofort eine Abscheidung von glänzenden metallischen Silberblättchen ein, und die Lösung trübt sich infolge der Abscheidung von Molybdänsäure. Um dies zu verhindern, wurde zu der Lösung des salpetersauren Silbers in Wasser Ammoniak gefügt und das erhaltene Silberoxyd in geringem Überschuss von Ammoniak aufgelöst. Bei Eintragen des Molybdäns in die auf diese Weise hergestellte Lösung löste es sich fast augenblicklich auf, und ein reichlicher Niederschlag von Silber schied sich aus, welcher beim Reiben an den Seiten des Becherglases mittelst eines Glasstabes hohen Glanz zeigte, sofort niederfiel und beim Stehenlassen eine krystallinische Struktur annahm. Folgende Bestimmung beweist, daß der auf diese Weise erhaltene Silberniederschlag quantitativ ist:

1. 0.1044 g metallischen Molybdäns wurde zu einer Lösung salpetersauren Silbers in Wasser gegeben, welche etwa ein Gramm Silber und genügend Ammoniak enthielt, um das Silberoxyd niederschlagen und zugleich aufzulösen. Zu dieser Lösung wurden 40 ccm destillierten Wassers gegeben und die Mischung vier Stunden lang stehen gelassen. Der entstandene Silberniederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, gegläht und gewogen. Derselbe wog 0.7005 g.

$$0.1044 \div 96 = .00108 = 1$$

$$0.7005 \div 108 = .00648 = 6.$$

Diesem Verhältnis gemäß sollten 0.1044 g Molybdän 0.7047 g Silber niederschlagen. Der Unterschied zwischen dem in diesem Falle erhaltenen Resultat und der theoretischen Zahl beträgt also 0.5%.

Bei zwei weiteren angestellten Bestimmungen wurde das Silber zunächst als Chlorsilber niedergeschlagen, das Präcipitat gewaschen und dann in Ammoniak aufgelöst. In folgendem sind die Einzelheiten des Verfahrens angegeben:

## Über die Einwirkung metallischen Molybdäns und Wolframs auf Lösungen von Silber, Gold und anderen Metallen.

Von

EDGAR F. SMITH.

Wenn metallisches Molybdän, welches durch Reduktion von Molybdäntrioxyd in einem Wasserstoffstrom unter starker Erhitzung dargestellt war, zu einer Lösung von salpetersaurem Silber gegeben wird, tritt sofort eine Abscheidung von glänzenden metallischen Silberblättchen ein, und die Lösung trübt sich infolge der Abscheidung von Molybdänsäure. Um dies zu verhindern, wurde zu der Lösung des salpetersauren Silbers in Wasser Ammoniak gefügt und das erhaltene Silberoxyd in geringem Überschuss von Ammoniak aufgelöst. Bei Eintragen des Molybdäns in die auf diese Weise hergestellte Lösung löste es sich fast augenblicklich auf, und ein reichlicher Niederschlag von Silber schied sich aus, welcher beim Reiben an den Seiten des Becherglases mittelst eines Glasstabes hohen Glanz zeigte, sofort niederfiel und beim Stehenlassen eine krystallinische Struktur annahm. Folgende Bestimmung beweist, daß der auf diese Weise erhaltene Silberniederschlag quantitativ ist:

1. 0.1044 g metallischen Molybdäns wurde zu einer Lösung salpetersauren Silbers in Wasser gegeben, welche etwa ein Gramm Silber und genügend Ammoniak enthielt, um das Silberoxyd niederschlagen und zugleich aufzulösen. Zu dieser Lösung wurden 40 ccm destillierten Wassers gegeben und die Mischung vier Stunden lang stehen gelassen. Der entstandene Silberniederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, gegläht und gewogen. Derselbe wog 0.7005 g.

$$0.1044 \div 96 = .00108 = 1$$

$$0.7005 \div 108 = .00648 = 6.$$

Diesem Verhältnis gemäß sollten 0.1044 g Molybdän 0.7047 g Silber niederschlagen. Der Unterschied zwischen dem in diesem Falle erhaltenen Resultat und der theoretischen Zahl beträgt also 0.5%.

Bei zwei weiteren angestellten Bestimmungen wurde das Silber zunächst als Chlorsilber niedergeschlagen, das Präcipitat gewaschen und dann in Ammoniak aufgelöst. In folgendem sind die Einzelheiten des Verfahrens angegeben:

2. 0.1035 g metallischen Molybdäns zu einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak gegeben, welche mit 3 ccm Ammoniak im Überschufs und 60 ccm Wasser versetzt war, ergaben 0.6926 g metallischen Silbers:

$$0.1035 \div 96 = .00107 = 1$$

$$0.6926 \div 108 = .00641 = 6$$

$$\text{Mo} : 6\text{Ag} = 0.1035 : \times (= 0.6986 \text{ g}).$$

3. 0.1032 g Molybdän wurden zu einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak gegeben — letzteres in gerade genügender Menge, um das Chlorsilber in Lösung zu halten — und dann mit 50 ccm Wasser verdünnt. Der erhaltene Silberniederschlag wog 0.6937 g. Dieses Resultat ergibt ebenfalls das Verhältnis — 1Mo : 6Ag, und die dem zugefügten Molybdänquantum entsprechende Silbermenge würde 0.6966 g betragen.

In der ersten Bestimmung (1) wirkte das Molybdän mit einer Wertigkeit von sechs, ebenso in 2 und 3, und da diese letzteren das Silber als Chlorsilber enthielten, ging das Molybdän wahrscheinlich als Hexachlorid ( $\text{MoCl}_6$ ) in Lösung. Diese Annahme scheint um so mehr gerechtfertigt, als das Molybdän aus Lösungen von Goldchlorid das Gold sofort niederschlägt, und die Bestimmungen, in welchen das niedergeschlagene Gold gewogen wurde, das Verhältnis 1Mo : 2Au ergaben. Die über dem niedergeschlagenen Silber stehende Flüssigkeit, in welcher letzteres als Chlorid gegenwärtig ist, nahm eine bräunliche Färbung an, und die Farbe der Lösung, aus welcher das Gold niedergeschlagen wurde, ging von einer gelben in eine tiefbraune Färbung über.

Fein verteiltes Wolfram, welches ebenfalls durch die Reduktion des Oxyds in Wasserstoffstrom dargestellt worden war, schlug das Silber aus einer Lösung des Nitrats, welche einen geringen Überschufs von Ammoniak enthielt, sofort, und zwar vollständig nieder. Bei den zwei ersten Bestimmungen wurden die Lösungen sieben Stunden lang stehen gelassen, ehe das gefällte Silber abfiltriert wurde. Das erhaltene Metall war von völlig weißer Farbe.

1. 0.1037 g metallischen Wolframs schlugen nieder 0.3657 g Silber:

$$0.1037 \div 184 = .00056 = 1$$

$$0.3657 \div 108 = .00337 = 6$$

$$\text{W} : 6\text{Ag} = 0.1037 : \times (0.3652 \text{ g}). \quad \text{Gefunden: } 0.3657.$$

2. 0.1030 g metallischen Wolframs gaben 0.3614 g Silber. Dem Verhältnis 1 : 6 gemäß sollte das erhaltene Silber ein Gewicht von 0.3627 g gegeben haben.

2. 0.1035 g metallischen Molybdäns zu einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak gegeben, welche mit 3 ccm Ammoniak im Überschufs und 60 ccm Wasser versetzt war, ergaben 0.6926 g metallischen Silbers:

$$0.1035 \div 96 = .00107 = 1$$

$$0.6926 \div 108 = .00641 = 6$$

$$\text{Mo} : 6\text{Ag} = 0.1035 : \times (= 0.6986 \text{ g}).$$

3. 0.1032 g Molybdän wurden zu einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak gegeben — letzteres in gerade genügender Menge, um das Chlorsilber in Lösung zu halten — und dann mit 50 ccm Wasser verdünnt. Der erhaltene Silberniederschlag wog 0.6937 g. Dieses Resultat ergibt ebenfalls das Verhältnis — 1Mo : 6Ag, und die dem zugefügten Molybdänquantum entsprechende Silbermenge würde 0.6966 g betragen.

In der ersten Bestimmung (1) wirkte das Molybdän mit einer Wertigkeit von sechs, ebenso in 2 und 3, und da diese letzteren das Silber als Chlorsilber enthielten, ging das Molybdän wahrscheinlich als Hexachlorid ( $\text{MoCl}_6$ ) in Lösung. Diese Annahme scheint um so mehr gerechtfertigt, als das Molybdän aus Lösungen von Goldchlorid das Gold sofort niederschlägt, und die Bestimmungen, in welchen das niedergeschlagene Gold gewogen wurde, das Verhältnis 1Mo : 2Au ergaben. Die über dem niedergeschlagenen Silber stehende Flüssigkeit, in welcher letzteres als Chlorid gegenwärtig ist, nahm eine bräunliche Färbung an, und die Farbe der Lösung, aus welcher das Gold niedergeschlagen wurde, ging von einer gelben in eine tiefbraune Färbung über.

Fein verteiltes Wolfram, welches ebenfalls durch die Reduktion des Oxyds in Wasserstoffstrom dargestellt worden war, schlug das Silber aus einer Lösung des Nitrats, welche einen geringen Überschufs von Ammoniak enthielt, sofort, und zwar vollständig nieder. Bei den zwei ersten Bestimmungen wurden die Lösungen sieben Stunden lang stehen gelassen, ehe das gefällte Silber abfiltriert wurde. Das erhaltene Metall war von völlig weißer Farbe.

1. 0.1037 g metallischen Wolframs schlugen nieder 0.3657 g Silber:

$$0.1037 \div 184 = .00056 = 1$$

$$0.3657 \div 108 = .00337 = 6$$

$$\text{W} : 6\text{Ag} = 0.1037 : \times (0.3652 \text{ g}). \quad \text{Gefunden: } 0.3657.$$

2. 0.1030 g metallischen Wolframs gaben 0.3614 g Silber. Dem Verhältnis 1 : 6 gemäß sollte das erhaltene Silber ein Gewicht von 0.3627 g gegeben haben.

3. 0.1037 g Wolfram wurden zu einer Lösung von salpetersaurem Silber gegeben, welche außer dem zur Fällung und Lösung des Silberoxyds nötigen Ammoniak 10 ccm des letzteren und 20 ccm destillierten Wassers enthielt. Der erhaltene Silberniederschlag wog 0.3653 g. Berechnet  $\text{Ag} = 0.3652 \text{ g}$ .

4. 0.1037 g Wolfram, 10 ccm salpetersauren Silbers (Silbergehalt 0.6000 g), 10 ccm Ammoniak im Überschufs und 20 ccm Wasser ergaben 0.3617 g Silber.

5. 0.2074 g Wolfram, 20 ccm salpetersauren Silbers, 20 ccm Ammoniak im Überschufs und 40 ccm Wasser ergaben 0.7314 g Silber. Berechnet 0.7304 g Silber.

6. 0.2073 g Wolfram ergaben, unter sonst gleichen Bedingungen wie in 5, 0.7267 g Silber statt 0.7300 g berechnet.

7. 0.1037 g Wolfram, 10 ccm salpetersauren Silbers, 10 ccm Ammoniak im Überschufs und 25 ccm Wasser gaben 0.3661 g Silber statt 0.3652 g.

8. 0.1037 g Wolfram, 10 ccm salpetersauren Silbers, 3 ccm Ammoniak im Überschufs und 20 ccm Wasser gaben 0.3645 g Silber statt 0.3652 g.

Es wurden zwei weitere Bestimmungen mit diesem Metall und Silber gemacht, das letztere zunächst als Chlorsilber gefällt, gründlich mit Wasser gewaschen und dann in gerade genügender Menge Ammoniak gelöst, worauf die Lösung mit Wasser verdünnt wurde:

9. 0.1012 g Wolfram schlugen 0.3576 g Silber nieder. Berechnet 0.3564 g.

10. 0.1024 g Wolfram schlugen 0.3592 g Silber anstatt 0.3606 g desselben nieder.

Metallisches Wolfram schlug Gold nur sehr langsam aus seinen Chloridlösungen nieder; in einer alkalischen Lösung bildete sich der Niederschlag jedoch viel schneller.

Da eine Verunreinigung sowohl von Wolfram als Molybdän durch Stickstoff nicht ausgeschlossen war, insofern beide Metalle aus Ammonsalz dargestellt waren, beabsichtigen wir eine Wiederholung der Versuche mittelst auf anderem Wege erhaltener Metalle, um so das Verhältnis von Silber und Gold zu den beiden Metallen endgültig festzustellen.

Wolfram und Molybdän wirken nicht ein auf neutrale, alkalische oder saure Lösungen von salpetersaurem Blei.

Wenn Molybdän zu einer neutralen Lösung von Quecksilberchlorid gegeben wird, entsteht sofort ein Niederschlag von weißem

3. 0.1037 g Wolfram wurden zu einer Lösung von salpetersaurem Silber gegeben, welche außer dem zur Fällung und Lösung des Silberoxyds nötigen Ammoniak 10 ccm des letzteren und 20 ccm destillierten Wassers enthielt. Der erhaltene Silberniederschlag wog 0.3653 g. Berechnet  $\text{Ag} = 0.3652 \text{ g}$ .

4. 0.1037 g Wolfram, 10 ccm salpetersauren Silbers (Silbergehalt 0.6000 g), 10 ccm Ammoniak im Überschufs und 20 ccm Wasser ergaben 0.3617 g Silber.

5. 0.2074 g Wolfram, 20 ccm salpetersauren Silbers, 20 ccm Ammoniak im Überschufs und 40 ccm Wasser ergaben 0.7314 g Silber. Berechnet 0.7304 g Silber.

6. 0.2073 g Wolfram ergaben, unter sonst gleichen Bedingungen wie in 5, 0.7267 g Silber statt 0.7300 g berechnet.

7. 0.1037 g Wolfram, 10 ccm salpetersauren Silbers, 10 ccm Ammoniak im Überschufs und 25 ccm Wasser gaben 0.3661 g Silber statt 0.3652 g.

8. 0.1037 g Wolfram, 10 ccm salpetersauren Silbers, 3 ccm Ammoniak im Überschufs und 20 ccm Wasser gaben 0.3645 g Silber statt 0.3652 g.

Es wurden zwei weitere Bestimmungen mit diesem Metall und Silber gemacht, das letztere zunächst als Chlorsilber gefällt, gründlich mit Wasser gewaschen und dann in gerade genügender Menge Ammoniak gelöst, worauf die Lösung mit Wasser verdünnt wurde:

9. 0.1012 g Wolfram schlugen 0.3576 g Silber nieder. Berechnet 0.3564 g.

10. 0.1024 g Wolfram schlugen 0.3592 g Silber anstatt 0.3606 g desselben nieder.

Metallisches Wolfram schlug Gold nur sehr langsam aus seinen Chloridlösungen nieder; in einer alkalischen Lösung bildete sich der Niederschlag jedoch viel schneller.

Da eine Verunreinigung sowohl von Wolfram als Molybdän durch Stickstoff nicht ausgeschlossen war, insofern beide Metalle aus Ammonsalz dargestellt waren, beabsichtigen wir eine Wiederholung der Versuche mittelst auf anderem Wege erhaltener Metalle, um so das Verhältnis von Silber und Gold zu den beiden Metallen endgültig festzustellen.

Wolfram und Molybdän wirken nicht ein auf neutrale, alkalische oder saure Lösungen von salpetersaurem Blei.

Wenn Molybdän zu einer neutralen Lösung von Quecksilberchlorid gegeben wird, entsteht sofort ein Niederschlag von weißem

Quecksilberchlorür, welcher beim Stehenlassen, mit dem Metall im Überschufs, langsam in metallisches Quecksilber übergeht.

Metallisches Wolfram reduziert Quecksilberchlorid nur sehr langsam zu Quecksilberchlorür.

Molybdän schlug aus einer Lösung von Jodkaliumquecksilber in Gegenwart von Natriumhydroxyd allmählich graues Quecksilber nieder. Wolfram verursachte unter gleichen Bedingungen eine ähnliche, aber unvollständige Reduktion des Quecksilberchlorids zu Quecksilberchlorür.

Wenn Molybdän zu einer Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul gegeben wird, so schlägt sich metallisches Quecksilber nieder, und die darüber stehende Flüssigkeit nimmt eine tiefblaue Färbung an. Bei Anwendung von Wolfram war diese Reduktion äusserst unvollständig oder trat gar nicht ein.

Molybdän, sowie Wolfram schlugen beide metallisches Kupfer aus Kupfersalzlösungen nieder, wiewohl die Ausscheidung keine vollkommene war. Lösungen von Wismuth oder Cadmium blieben in Gegenwart beider Metalle unverändert, während Platin-, Palladium- und Rhodiumchlorid nur teilweise von denselben reduziert wurden.

*Universität von Pennsylvanien, Philadelphia.*

Quecksilberchlorür, welcher beim Stehenlassen, mit dem Metall im Überschufs, langsam in metallisches Quecksilber übergeht.

Metallisches Wolfram reduziert Quecksilberchlorid nur sehr langsam zu Quecksilberchlorür.

Molybdän schlug aus einer Lösung von Jodkaliumquecksilber in Gegenwart von Natriumhydroxyd allmählich graues Quecksilber nieder. Wolfram verursachte unter gleichen Bedingungen eine ähnliche, aber unvollständige Reduktion des Quecksilberchlorids zu Quecksilberchlorür.

Wenn Molybdän zu einer Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul gegeben wird, so schlägt sich metallisches Quecksilber nieder, und die darüber stehende Flüssigkeit nimmt eine tiefblaue Färbung an. Bei Anwendung von Wolfram war diese Reduktion äusserst unvollständig oder trat gar nicht ein.

Molybdän, sowie Wolfram schlugen beide metallisches Kupfer aus Kupfersalzlösungen nieder, wiewohl die Ausscheidung keine vollkommene war. Lösungen von Wismuth oder Cadmium blieben in Gegenwart beider Metalle unverändert, während Platin-, Palladium- und Rhodiumchlorid nur teilweise von denselben reduziert wurden.

*Universität von Pennsylvanien, Philadelphia.*

## Bestimmung des Atomgewichts von Cadmium.

Von

WILLIAM S. LORIMER und EDGAR F. SMITH.

Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß die Fällung des Cadmiums aus Lösungen von Kali-Cadmiumcyanid durch den elektrischen Strom eine vollständige ist. Ausserdem ist Cadmiumoxyd in Cyankalium löslich. Wir schlossen aus diesem Verhalten, daß durch Vereinigung obiger Reaktionen eine elektrolytische Methode zur Bestimmung des Atomgewichts von Cadmium festgestellt werden könne, die zu einem direkten Vergleich des niedergeschlagenen Metalls mit Sauerstoff führen würde. Um die Methode zu prüfen, war die Darstellung chemisch reinen metallischen Cadmiums eine Notwendigkeit. Das eingeschlagene Verfahren war folgendes: Ein Pfund käuflichen Cadmiums in Stangenform wurde vermittelst Salpetersäure in einer geräumigen Porzellanschale aufgelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich beim Abkühlen ein fester Kuchen von krystallisiertem, salpetersaurem Cadmium bildete. Derselbe wurde zerkleinert, in einem Porzellanmörser leicht zerrieben und dann geprefst, um ihn von anhängender Säure zu befreien. Das trockene Salz wurde in heißem Wasser aufgelöst, in eine Porzellanschale filtriert und die Lösung wiederum auf dem Wasserbade eingedampft. Zwei Drittel des vorhandenen salpetersauren Cadmiums krystallisierte über Nacht von der Lösung aus. Die Mutterlauge wurde von den Krystallen abgossen und die Krystallmasse zerkleinert und getrocknet, wie zuvor angegeben. Ein Teil des trockenen salpetersauren Cadmiums wurde in Wasser aufgelöst, so daß 10 ccm der Lösung nahezu ein Gramm Metall enthielten. Dieses Volumen der Lösung wurde in eine Platinschale gebracht, drei und ein halb Gramm kaustischen Kalis hinzugegeben und die Mischung mit Wasser auf 200 ccm verdünnt. Ein elektrischer Strom, welcher etwa 3 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte, wirkte auf die Lösung in der Kälte ein, bis nahezu 70% des vorhandenen Metalles gefällt waren. Der metallische Niederschlag wurde mit heißem und kaltem Wasser gewaschen, getrocknet

## Bestimmung des Atomgewichts von Cadmium.

Von

WILLIAM S. LORIMER und EDGAR F. SMITH.

Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß die Fällung des Cadmiums aus Lösungen von Kali-Cadmiumcyanid durch den elektrischen Strom eine vollständige ist. Ausserdem ist Cadmiumoxyd in Cyankalium löslich. Wir schlossen aus diesem Verhalten, daß durch Vereinigung obiger Reaktionen eine elektrolytische Methode zur Bestimmung des Atomgewichts von Cadmium festgestellt werden könne, die zu einem direkten Vergleich des niedergeschlagenen Metalls mit Sauerstoff führen würde. Um die Methode zu prüfen, war die Darstellung chemisch reinen metallischen Cadmiums eine Notwendigkeit. Das eingeschlagene Verfahren war folgendes: Ein Pfund käuflichen Cadmiums in Stangenform wurde vermittelst Salpetersäure in einer geräumigen Porzellanschale aufgelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich beim Abkühlen ein fester Kuchen von krystallisiertem, salpetersaurem Cadmium bildete. Derselbe wurde zerkleinert, in einem Porzellanmörser leicht zerrieben und dann geprefst, um ihn von anhängender Säure zu befreien. Das trockene Salz wurde in heißem Wasser aufgelöst, in eine Porzellanschale filtriert und die Lösung wiederum auf dem Wasserbade eingedampft. Zwei Drittel des vorhandenen salpetersauren Cadmiums krystallisierte über Nacht von der Lösung aus. Die Mutterlauge wurde von den Krystallen abgossen und die Krystallmasse zerkleinert und getrocknet, wie zuvor angegeben. Ein Teil des trockenen salpetersauren Cadmiums wurde in Wasser aufgelöst, so daß 10 ccm der Lösung nahezu ein Gramm Metall enthielten. Dieses Volumen der Lösung wurde in eine Platinschale gebracht, drei und ein halb Gramm kaustischen Kalis hinzugegeben und die Mischung mit Wasser auf 200 ccm verdünnt. Ein elektrischer Strom, welcher etwa 3 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte, wirkte auf die Lösung in der Kälte ein, bis nahezu 70% des vorhandenen Metalles gefällt waren. Der metallische Niederschlag wurde mit heißem und kaltem Wasser gewaschen, getrocknet

und gewogen. Schliesslich wurde der Niederschlag in chemisch reiner Salpetersäure aufgelöst, welche vermittelt wiederholter Destillation der reinsten Salpetersäure, unter Zusatz von Schwefelsäure, dargestellt worden war. Die gereinigte Säure war chlorfrei und hinterliess beim Verdampfen keinen Rückstand. Durch Wiederholung des obigen Verfahrens wurden etwa siebenundzwanzig Gramm metallischen Cadmiums gewonnen. Letzteres wurde im physikalischen Laboratorium der Universität spektroskopisch untersucht und seine Reinheit konstatiert.

Das aus reinem Metall dargestellte salpetersaure Cadmium wurde aufgelöst und die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zu Syrupdicke eingedampft. Ein spektroskopisch untersuchter Teil dieser Lösung erwies sich als völlig frei von irgend einer Beimischung. Der Rest der Lösung wurde in einer geräumigen Porzellanschale (von zwanzig Liter Inhalt) mit Wasser stark verdünnt, mit etwas Ammoniak versetzt und mit chemisch reinem, kohlensaurem Ammoniak im Überschuss gemengt, um das Cadmium niederzuschlagen. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hatte, goss man die darüberstehende Flüssigkeit ab, dekantierte den Niederschlag viermal, und zwar wurden bei jedem Aussüßen fünf Liter Wasser verwendet. Das kohlensaure Cadmium brachten wir sodann auf ein Filter, welches vorher auf seiner ganzen Fläche mit einem grossen Achatpistill geglättet worden war. Der Niederschlag wurde dann mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf getrocknet und in völlig trockenem Zustande vom Filter getrennt, ohne jedoch die am Filter anhaftenden Teile abzulösen. Nachdem das kohlensaure Cadmium in einem geräumigen Achatmörser zu einem Pulver zerrieben war, erhitzte man dasselbe in Portionen in einem grossen Platintiegel, bis das Gewicht konstant blieb. Der Tiegel wurde bei diesem Verfahren auf eine Asbestplatte gestellt, welche fünf Zoll im Quadrat mass und in der Mitte eine runde Öffnung hatte, in welche der Tiegel genau passte. Dieses Verfahren wurde eingeschlagen, um dem reduzierend wirkenden Einflusse der Flammengase auf das Cadmiumoxyd vorzubeugen. Das auf diese Weise durch wiederholtes Erhitzen der verschiedenen Portionen von kohlensaurem Cadmium dargestellte Cadmiumoxyd wurde in eine trockene, wohlverschlossene Flasche gebracht, welche während der Zeit, da die Bestimmungen gemacht wurden, im Gehäuse einer Wage aufbewahrt wurde. Teile dieses Oxydes, welches nun für seinen Zweck als genügend rein betrachtet werden konnte, lösten wir in reiner Salzsäure auf und unterwarfen

und gewogen. Schliesslich wurde der Niederschlag in chemisch reiner Salpetersäure aufgelöst, welche vermittelt wiederholter Destillation der reinsten Salpetersäure, unter Zusatz von Schwefelsäure, dargestellt worden war. Die gereinigte Säure war chlorfrei und hinterliess beim Verdampfen keinen Rückstand. Durch Wiederholung des obigen Verfahrens wurden etwa siebenundzwanzig Gramm metallischen Cadmiums gewonnen. Letzteres wurde im physikalischen Laboratorium der Universität spektroskopisch untersucht und seine Reinheit konstatiert.

Das aus reinem Metall dargestellte salpetersaure Cadmium wurde aufgelöst und die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zu Syrupdicke eingedampft. Ein spektroskopisch untersuchter Teil dieser Lösung erwies sich als völlig frei von irgend einer Beimischung. Der Rest der Lösung wurde in einer geräumigen Porzellanschale (von zwanzig Liter Inhalt) mit Wasser stark verdünnt, mit etwas Ammoniak versetzt und mit chemisch reinem, kohlensaurem Ammoniak im Überschuss gemengt, um das Cadmium niederzuschlagen. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hatte, goss man die darüberstehende Flüssigkeit ab, dekantierte den Niederschlag viermal, und zwar wurden bei jedem Aussüßen fünf Liter Wasser verwendet. Das kohlensaure Cadmium brachten wir sodann auf ein Filter, welches vorher auf seiner ganzen Fläche mit einem grossen Achatpistill geglättet worden war. Der Niederschlag wurde dann mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf getrocknet und in völlig trockenem Zustande vom Filter getrennt, ohne jedoch die am Filter anhaftenden Teile abzulösen. Nachdem das kohlensaure Cadmium in einem geräumigen Achatmörser zu einem Pulver zerrieben war, erhitzte man dasselbe in Portionen in einem grossen Platintiegel, bis das Gewicht konstant blieb. Der Tiegel wurde bei diesem Verfahren auf eine Asbestplatte gestellt, welche fünf Zoll im Quadrat mass und in der Mitte eine runde Öffnung hatte, in welche der Tiegel genau passte. Dieses Verfahren wurde eingeschlagen, um dem reduzierend wirkenden Einflusse der Flammengase auf das Cadmiumoxyd vorzubeugen. Das auf diese Weise durch wiederholtes Erhitzen der verschiedenen Portionen von kohlensaurem Cadmium dargestellte Cadmiumoxyd wurde in eine trockene, wohlverschlossene Flasche gebracht, welche während der Zeit, da die Bestimmungen gemacht wurden, im Gehäuse einer Wage aufbewahrt wurde. Teile dieses Oxydes, welches nun für seinen Zweck als genügend rein betrachtet werden konnte, lösten wir in reiner Salzsäure auf und unterwarfen

die erhaltene Lösung der Spektralanalyse, welche jedoch die Abwesenheit irgendwelcher etwa beigemengten Metalle ergab.

Das zur Lösung des Cadmiumoxydes verwandte Cyankalium wurde sorgfältig untersucht und spektroskopisch geprüft, erwies sich jedoch als frei von Metallen mit Ausnahme von Kalium und Natrium.

Bei den Fällungen wurden Platinschalen von siebzig Gramm Gewicht verwendet. Dieselben wurden getrocknet, dann in Trockenschalen gestellt und, nach Verlauf einer Stunde, mittelst Platinzangen auf die Wagschalen gebracht und gewogen. Das Oxyd wurde dann in dieselben eingeführt und die Gewichtszunahme bestimmt.

Die Lösung des Oxyds in Cyankalium erwärmte man gelinde und fügte destilliertes Wasser hinzu, bis das Volumen der Flüssigkeit etwa 200 ccm betrug. Ein Strom von zehn „Crowfoot“-Elementen wirkte dann auf diese Lösung während Zeitperioden ein, welche zwischen zwanzig und dreißig Stunden schwankten. Um die Fällung vollständig zu machen, wurde das Volumen der Flüssigkeit vergrößert (durch Wasserzugabe) und zwei Bunsen-Elemente eine halbe bis ganze Stunde lang in den Strom eingeschaltet. Als kein weiterer Metallniederschlag bemerklich war, wurde der Cadmiumniederschlag, ohne Stromunterbrechung, mit kaltem Wasser (einem Liter) mittelst eines Hebers und gleichzeitigen Nachgießens von Wasser aus einem Becherglase gewaschen. Hierauf wurde der positive Pol schnell abgelenkt, die Lösung abgegossen und der Niederschlag weiter gewaschen und bei 100° C. getrocknet. Das Wägen führte man etwa eine Stunde später aus. Das bei der Absonderung des Metalles erhaltene Filtrat wurde jedesmal mittelst Schwefelwasserstoffs auf Cadmium geprüft, und zwar durch stundenlanges Einleiten des Gases in die warme Lösung und ein- oder zweitägiges Stehenlassen derselben. Nachdem man das auf elektrolytischem Wege gewonnene Cadmium gewogen, löste man dasselbe auf und prüfte die erhaltene Lösung mittelst des Spektroskops; das Spektrum zeigte jedoch nur Cadmiumlinien.

Das oben beschriebene Verfahren wurde bei allen Bestimmungen eingehalten. Die nach dieser Methode erreichten Resultate sind in folgendem angegeben:

die erhaltene Lösung der Spektralanalyse, welche jedoch die Abwesenheit irgendwelcher etwa beigemengten Metalle ergab.

Das zur Lösung des Cadmiumoxydes verwandte Cyankalium wurde sorgfältig untersucht und spektroskopisch geprüft, erwies sich jedoch als frei von Metallen mit Ausnahme von Kalium und Natrium.

Bei den Fällungen wurden Platinschalen von siebzig Gramm Gewicht verwendet. Dieselben wurden getrocknet, dann in Trockenschalen gestellt und, nach Verlauf einer Stunde, mittelst Platinzangen auf die Wagschalen gebracht und gewogen. Das Oxyd wurde dann in dieselben eingeführt und die Gewichtszunahme bestimmt.

Die Lösung des Oxyds in Cyankalium erwärmte man gelinde und fügte destilliertes Wasser hinzu, bis das Volumen der Flüssigkeit etwa 200 ccm betrug. Ein Strom von zehn „Crowfoot“-Elementen wirkte dann auf diese Lösung während Zeitperioden ein, welche zwischen zwanzig und dreißig Stunden schwankten. Um die Fällung vollständig zu machen, wurde das Volumen der Flüssigkeit vergrößert (durch Wasserzugabe) und zwei Bunsen-Elemente eine halbe bis ganze Stunde lang in den Strom eingeschaltet. Als kein weiterer Metallniederschlag bemerklich war, wurde der Cadmiumniederschlag, ohne Stromunterbrechung, mit kaltem Wasser (einem Liter) mittelst eines Hebers und gleichzeitigen Nachgießens von Wasser aus einem Becherglase gewaschen. Hierauf wurde der positive Pol schnell abgelenkt, die Lösung abgegossen und der Niederschlag weiter gewaschen und bei 100° C. getrocknet. Das Wägen führte man etwa eine Stunde später aus. Das bei der Absonderung des Metalles erhaltene Filtrat wurde jedesmal mittelst Schwefelwasserstoffs auf Cadmium geprüft, und zwar durch stundenlanges Einleiten des Gases in die warme Lösung und ein- oder zweitägiges Stehenlassen derselben. Nachdem man das auf elektrolytischem Wege gewonnene Cadmium gewogen, löste man dasselbe auf und prüfte die erhaltene Lösung mittelst des Spektroskops; das Spektrum zeigte jedoch nur Cadmiumlinien.

Das oben beschriebene Verfahren wurde bei allen Bestimmungen eingehalten. Die nach dieser Methode erreichten Resultate sind in folgendem angegeben:

	Gewicht des Cadmiumoxyds	Gewicht des gew. Cadmiums	Berechnetes Atomgewicht
1.	0.34767 g	0.30418 g	111.908
2.	0.41538 "	0.36352 "	112.156
3.	1.04698 "	0.91618 "	112.148
4.	1.04066 "	0.91500 "	111.924
5.	1.26447 "	1.10649 "	112.064
6.	0.78493 "	0.68675 "	111.917
7.	0.86707 "	0.75884 "	112.182
8.	0.67175 "	0.58785 "	112.105
9.	1.44362 "	1.26329 "	112.087
<hr/>			
	Atomgewicht im Durchschnitt = 112.055		
Maximum	112.182		
Minimum	111.908		
	<hr/>		
	0.274		

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurde 16 als das Atomgewicht von Sauerstoff angenommen. Alle Wägungen sind auf den luftleeren Raum berechnet. Die Arbeit wird fortgesetzt.

*Universität von Pennsylvanien, Philadelphia.*

	Gewicht des Cadmiumoxyds	Gewicht des gew. Cadmiums	Berechnetes Atomgewicht
1.	0.34767 g	0.30418 g	111.908
2.	0.41538 "	0.36352 "	112.156
3.	1.04698 "	0.91618 "	112.148
4.	1.04066 "	0.91500 "	111.924
5.	1.26447 "	1.10649 "	112.064
6.	0.78493 "	0.68675 "	111.917
7.	0.86707 "	0.75884 "	112.182
8.	0.67175 "	0.58785 "	112.105
9.	1.44362 "	1.26329 "	112.087
<hr/>			
	Atomgewicht im Durchschnitt = 112.055		
Maximum	112.182		
Minimum	111.908		
	<hr/>		
	0.274		

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurde 16 als das Atomgewicht von Sauerstoff angenommen. Alle Wägungen sind auf den luftleeren Raum berechnet. Die Arbeit wird fortgesetzt.

*Universität von Pennsylvanien, Philadelphia.*

## Studien über die verschieden gefärbten Salpetersäuren.<sup>1</sup>

Von

L. MARCHLEWSKI.

Mit drei Figuren im Text.

Für die Erklärung der Färbungen der Salpetersäure weist die Literatur fast gar kein experimentelles Material auf, es wird aber dennoch allgemein die Ursache der Färbungen einfach auf das Vorhandensein des Stickstofftrioxyds und Stickstoffperoxyds zurückgeführt, wobei die Schlüsse a priori aus den physikalischen Eigenschaften (speciell der Farbe) der Lösungen und der sie augenscheinlich erzeugenden Stickoxyde gezogen werden.

Die verschiedenen Färbungen entstehen bekanntlich, wenn man zu konzentrierter, rauchender, roter Salpetersäure allmählich Wasser hinzusetzt. Man beobachtet zuerst eine grüne Färbung, dann eine blaue und schliesslich verschwindet die Färbung vollständig. Kehrt man den Versuch um, d. h. setzt man zu Wasser rauchende, rote Salpetersäure, so treten die erwähnten Farbenwechsel in umgekehrter Reihenfolge ein, d. h. es entsteht erst eine blaue, dann eine grüne Färbung.

Dieser Farbenwechsel wird bisher auf folgende Weise erklärt:<sup>2</sup> Die Untersalpetersäure der roten Säure wird durch den Zusatz von Wasser in der Weise zersetzt, daß sich Salpetersäure und salpetrige Säure bildet, das zugesetzte Wasser genügt jedoch nicht, um sämtliche Untersalpetersäure zu zersetzen, und das Gemisch enthält neben Untersalpetersäure, herrührend von der konz. rauchenden Salpetersäure, — salpetrige Säure, entstanden durch die erwähnte Spaltung der Untersalpetersäure. Nimmt man nun an, daß diese Stickoxyde auf keine Weise von der Salpetersäure beeinflusst werden, und daß dieselben in dieser Lösung die charakteristischen Färbungen d. h. die salpetrige Säure eine blaue, die Untersalpetersäure eine rotbraune beibehalten, so muß das Gemisch dieser beiden Stickoxyde resp. die ganze Lösung die Kombinationsfarbe besitzen, d. h. eine grüne. Wird nun die Wassermenge größer, so kommt die Zersetzung der Untersalpetersäure immer mehr und mehr zur Geltung,

<sup>1</sup> (Vorläufige Mitteilung erschien in den *Berl. Ber.* [1891], 3271.)

<sup>2</sup> GRAHAM—OTTO's *Lehrb. der anorg. Chem.* 2, 176.

## Studien über die verschieden gefärbten Salpetersäuren.<sup>1</sup>

Von

L. MARCHLEWSKI.

Mit drei Figuren im Text.

Für die Erklärung der Färbungen der Salpetersäure weist die Literatur fast gar kein experimentelles Material auf, es wird aber dennoch allgemein die Ursache der Färbungen einfach auf das Vorhandensein des Stickstofftrioxyds und Stickstoffperoxyds zurückgeführt, wobei die Schlüsse a priori aus den physikalischen Eigenschaften (speciell der Farbe) der Lösungen und der sie augenscheinlich erzeugenden Stickoxyde gezogen werden.

Die verschiedenen Färbungen entstehen bekanntlich, wenn man zu konzentrierter, rauchender, roter Salpetersäure allmählich Wasser hinzusetzt. Man beobachtet zuerst eine grüne Färbung, dann eine blaue und schliesslich verschwindet die Färbung vollständig. Kehrt man den Versuch um, d. h. setzt man zu Wasser rauchende, rote Salpetersäure, so treten die erwähnten Farbenwechsel in umgekehrter Reihenfolge ein, d. h. es entsteht erst eine blaue, dann eine grüne Färbung.

Dieser Farbenwechsel wird bisher auf folgende Weise erklärt:<sup>2</sup> Die Untersalpetersäure der roten Säure wird durch den Zusatz von Wasser in der Weise zersetzt, daß sich Salpetersäure und salpetrige Säure bildet, das zugesetzte Wasser genügt jedoch nicht, um sämtliche Untersalpetersäure zu zersetzen, und das Gemisch enthält neben Untersalpetersäure, herrührend von der konz. rauchenden Salpetersäure, — salpetrige Säure, entstanden durch die erwähnte Spaltung der Untersalpetersäure. Nimmt man nun an, daß diese Stickoxyde auf keine Weise von der Salpetersäure beeinflusst werden, und daß dieselben in dieser Lösung die charakteristischen Färbungen d. h. die salpetrige Säure eine blaue, die Untersalpetersäure eine rotbraune beibehalten, so muß das Gemisch dieser beiden Stickoxyde resp. die ganze Lösung die Kombinationsfarbe besitzen, d. h. eine grüne. Wird nun die Wassermenge größer, so kommt die Zersetzung der Untersalpetersäure immer mehr und mehr zur Geltung,

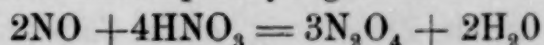
<sup>1</sup> (Vorläufige Mitteilung erschien in den *Berl. Ber.* [1891], 3271.)

<sup>2</sup> GRAHAM—OTTO's *Lehrb. der anorg. Chem.* 2, 176.

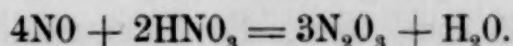
schliesslich ist gar keine Untersalpetersäure mehr in Lösung vorhanden und es resultirt eine blaue Farbe, was sehr natürlich ist, da eine Lösung von salpetriger Säure und Salpetrigsäureanhydrid selbst auch diese Farbe besitzen.

Ganz ähnliche Farbenwechsel lassen sich beim Einleiten von Stickoxyd in Salpetersäure beobachten. Eine Säure von spec. Gew. 1.25 besitzt nach der Behandlung mit Stickoxyd eine blaue Färbung, eine Säure von spec. Gew. 1.35 eine grüne Färbung, während eine konzentriertere (spec. Gew. 1.48—1.50) rotbraun wird. Die Konzentrationsverhältnisse in Bezug auf die entstandenen Farben sind also dieselben, wie bei der oben beschriebenen Art der Darstellung der verschiedenen Farben und kann daher auch hier der Farbenwechsel auf nämliche Art erklärt werden.

Beim Einwirken von Stickoxyd auf konzentrierte Säure entsteht vorzugsweise Stickstoffperoxyd gemäß der Gleichung:



während bei mehr verdünnter Säure vorwiegend Stickstofftrioxyd gebildet wird:



Sind die Verhältnisse in der That so, wie sie eben auf Grund von aprioristischen Betrachtungen beschrieben worden sind, so sollte man glauben, daß ein strenger Beweis dafür leicht gegeben werden könne. Das verschiedene Verhalten der Stickoxyde gegen Schwefelsäure scheint uns ein Mittel zu geben, dieselben nebeneinander nachzuweisen.

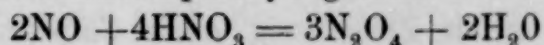
Salpetrige Säure giebt bekanntlich mit konzentrierter Schwefelsäure reine Nitrosylschwefelsäure, während Untersalpetersäure gleiche Molekeln, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure liefert.<sup>1)</sup> Leitet man daher die aus den gefärbten Säuren ausgetriebenen Gase durch Schwefelsäure und untersucht die gebildete Nitrose in Bezug auf Gesamtstickstoff und Sauerstoff, so hat man Anhaltspunkte für den Nachweis der salpetrigen Säure, Untersalpetersäure resp. deren Gemisches in der Nitrose oder in den aus der gefärbten Säure ausgetriebenen Gasen. Das oben beschriebene Verhalten der Stickoxyde zu konzentrierter Schwefelsäure wurde auch bei der Untersuchung der verschiedenen, gefärbten Säuren ausgenutzt. Die Säuren werden durch einen Kohlensäurestrom in der Kälte entfärbt und die aus-

<sup>1)</sup> LUNGE: Ueber das Verhalten der Unterschweifelsäure zu Schwefelsäure. *Berl. Ber.* (1882). 438.

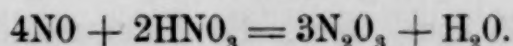
schliesslich ist gar keine Untersalpetersäure mehr in Lösung vorhanden und es resultirt eine blaue Farbe, was sehr natürlich ist, da eine Lösung von salpetriger Säure und Salpetrigsäureanhydrid selbst auch diese Farbe besitzen.

Ganz ähnliche Farbenwechsel lassen sich beim Einleiten von Stickoxyd in Salpetersäure beobachten. Eine Säure von spec. Gew. 1.25 besitzt nach der Behandlung mit Stickoxyd eine blaue Färbung, eine Säure von spec. Gew. 1.35 eine grüne Färbung, während eine konzentriertere (spec. Gew. 1.48—1.50) rotbraun wird. Die Konzentrationsverhältnisse in Bezug auf die entstandenen Farben sind also dieselben, wie bei der oben beschriebenen Art der Darstellung der verschiedenen Farben und kann daher auch hier der Farbenwechsel auf nämliche Art erklärt werden.

Beim Einwirken von Stickoxyd auf konzentrierte Säure entsteht vorzugsweise Stickstoffperoxyd gemäß der Gleichung:



während bei mehr verdünnter Säure vorwiegend Stickstofftrioxyd gebildet wird:



Sind die Verhältnisse in der That so, wie sie eben auf Grund von aprioristischen Betrachtungen beschrieben worden sind, so sollte man glauben, daß ein strenger Beweis dafür leicht gegeben werden könne. Das verschiedene Verhalten der Stickoxyde gegen Schwefelsäure scheint uns ein Mittel zu geben, dieselben nebeneinander nachzuweisen.

Salpetrige Säure giebt bekanntlich mit konzentrierter Schwefelsäure reine Nitrosylschwefelsäure, während Untersalpetersäure gleiche Molekeln, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure liefert.<sup>1)</sup> Leitet man daher die aus den gefärbten Säuren ausgetriebenen Gase durch Schwefelsäure und untersucht die gebildete Nitrose in Bezug auf Gesamtstickstoff und Sauerstoff, so hat man Anhaltspunkte für den Nachweis der salpetrigen Säure, Untersalpetersäure resp. deren Gemisches in der Nitrose oder in den aus der gefärbten Säure ausgetriebenen Gasen. Das oben beschriebene Verhalten der Stickoxyde zu konzentrierter Schwefelsäure wurde auch bei der Untersuchung der verschiedenen, gefärbten Säuren ausgenutzt. Die Säuren werden durch einen Kohlensäurestrom in der Kälte entfärbt und die aus-

<sup>1</sup> LUNGE: Ueber das Verhalten der Unterschweifelsäure zu Schwefelsäure. *Berl. Ber.* (1882). 438.

getriebenen Gase in reiner konzentrierter Schwefelsäure aufgefangen. Die Konstruktion des Apparates, in welchem die erwähnte Operation ausgeführt worden war, vermied ein Überspritzen der, durch den Kohlensäurestrom wallenden, Säure. Überdies wurde dafür Sorge getragen, daß der Apparat vor dem eigentlichen Entfärbungsprozesse keine Luft mehr enthielt.

Die auf diese Weise erhaltenen Nitrosen wurden dann einerseits, zum Zwecke der Gesamtstickstoffbestimmung, im LUNGESchen<sup>1</sup> Gasvolumeter untersucht und anderseits mit Kaliumpermanganat titriert, wobei die Vorschriften von LUNGE<sup>2</sup> exakt inne gehalten wurden.

Die verschieden gefärbten Säuren wurden durch Behandlung von chemisch reiner Salpetersäure, deren Reinheit in Bezug auf niedrigere Stickoxyde mit dem GRIESSchen, von ILOSWAY und LUNGE modifizierten Reagens geprüft wurde, mit Stickoxyd, gasförmigem Stickstofftrioxyd und Stickstoffdioxyd erhalten. Ersteres gewann man auf gewöhnliche Art durch Zersetzung einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.20 durch Kupfer und Reinigung mittelst konzentrierter Schwefelsäure, die salpetrige Säure aus arseniger Säure und Salpetersäure von 1.35 spec. Gew., die Untersalpetersäure schliesslich durch Erhitzung von scharf getrocknetem Bleinitrat.

Die bei der Untersuchung der verschiedenen Nitrosen erhaltenen Resultate teile ich nachfolgend tabellarisch geordnet mit. Die erste vertikale Spalte der Tabelle enthält die Bezeichnung des Gases, durch welches die Färbung verursacht wurde, die zweite die Konzentration der Säure, die dritte die Färbung derselben und schliesslich die letzte das Verhältnis der auf titrimetrischem Wege gefundenen Menge Stickstoff zu der auf gasvolumetrischem ermittelten. Im Falle das genannte Verhältnis gleich 1 ist, enthält die untersuchte Nitrose nur Nitrosylschwefelsäure und die entsprechende gefärbte Säure nur salpetrige Säure; ist das Verhältnis kleiner, so enthält die geprüfte Nitrose neben Nitrosylschwefelsäure Salpetersäure und die entsprechende gefärbte Säure ein Gemisch von Untersalpetersäure und salpetriger Säure; ist schliesslich das Verhältnis gleich 0.5, so enthält die entsprechende Säure nur Untersalpetersäure.

Das Gesagte wird durch die folgenden beiden Gleichungen erläutert:

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. (1890) 440.

<sup>2</sup> Taschenbuch für Sodaindustrie 114.

getriebenen Gase in reiner konzentrierter Schwefelsäure aufgefangen. Die Konstruktion des Apparates, in welchem die erwähnte Operation ausgeführt worden war, vermied ein Überspritzen der, durch den Kohlensäurestrom wallenden, Säure. Überdies wurde dafür Sorge getragen, daß der Apparat vor dem eigentlichen Entfärbungsprozesse keine Luft mehr enthielt.

Die auf diese Weise erhaltenen Nitrosen wurden dann einerseits, zum Zwecke der Gesamtstickstoffbestimmung, im LUNGESchen<sup>1</sup> Gasvolumeter untersucht und anderseits mit Kaliumpermanganat titriert, wobei die Vorschriften von LUNGE<sup>2</sup> exakt inne gehalten wurden.

Die verschieden gefärbten Säuren wurden durch Behandlung von chemisch reiner Salpetersäure, deren Reinheit in Bezug auf niedrigere Stickoxyde mit dem GRIESSchen, von ILOSWAY und LUNGE modifizierten Reagens geprüft wurde, mit Stickoxyd, gasförmigem Stickstofftrioxyd und Stickstoffdioxyd erhalten. Ersteres gewann man auf gewöhnliche Art durch Zersetzung einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.20 durch Kupfer und Reinigung mittelst konzentrierter Schwefelsäure, die salpetrige Säure aus arseniger Säure und Salpetersäure von 1.35 spec. Gew., die Untersalpetersäure schliesslich durch Erhitzung von scharf getrocknetem Bleinitrat.

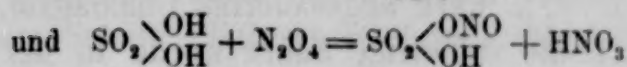
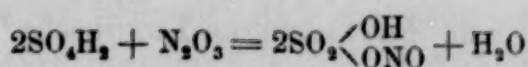
Die bei der Untersuchung der verschiedenen Nitrosen erhaltenen Resultate teile ich nachfolgend tabellarisch geordnet mit. Die erste vertikale Spalte der Tabelle enthält die Bezeichnung des Gases, durch welches die Färbung verursacht wurde, die zweite die Konzentration der Säure, die dritte die Färbung derselben und schliesslich die letzte das Verhältnis der auf titrimetrischem Wege gefundenen Menge Stickstoff zu der auf gasvolumetrischem ermittelten. Im Falle das genannte Verhältnis gleich 1 ist, enthält die untersuchte Nitrose nur Nitrosylschwefelsäure und die entsprechende gefärbte Säure nur salpetrige Säure; ist das Verhältnis kleiner, so enthält die geprüfte Nitrose neben Nitrosylschwefelsäure Salpetersäure und die entsprechende gefärbte Säure ein Gemisch von Untersalpetersäure und salpetriger Säure; ist schliesslich das Verhältnis gleich 0.5, so enthält die entsprechende Säure nur Untersalpetersäure.

Das Gesagte wird durch die folgenden beiden Gleichungen erläutert:

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. (1890) 440.

<sup>2</sup> Taschenbuch für Sodaindustrie 114.



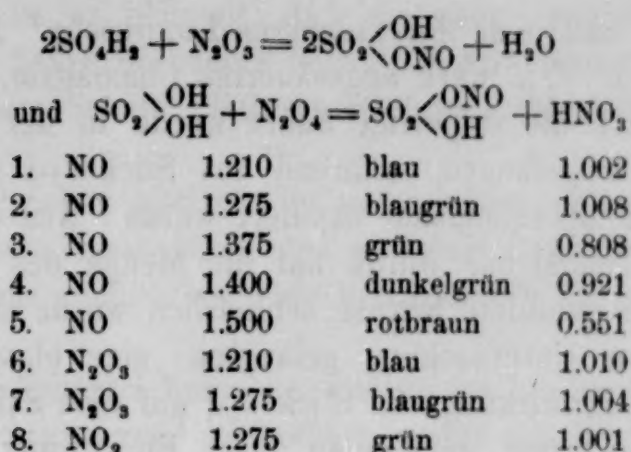
1. NO	1.210	blau	1.002
2. NO	1.275	blaugrün	1.008
3. NO	1.375	grün	0.808
4. NO	1.400	dunkelgrün	0.921
5. NO	1.500	rotbraun	0.551
6. N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.210	blau	1.010
7. N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.275	blaugrün	1.004
8. NO <sub>2</sub>	1.275	grün	1.001

Die erhaltenen Resultate, wie sie eben geschildert wurden, sprechen durchaus nicht für die oben erwähnte Erklärung der Ursache der verschiedenen Färbungen. Sie zeigen zwar, daß die blauen Lösungen wirklich nur salpetrige Säure zu enthalten scheinen; andererseits lehren aber auch die Versuche, daß die Nitrosen, erhalten durch bekannte Behandlung der grünen und blaugrünen Säuren, welche der in Rede stehenden Theorie gemäß Untersalpetersäure und salpetrige Säure enthalten müßten, in der That nur salpetrige Säure oder doch daneben nur äußerst wenig Untersalpetersäure enthalten. Besonders der Versuch No. 8 ergab ein Resultat, welches vollständig im Widerspruche mit der bisherigen Auffassungsweise der verschiedenen Färbungen steht, und es erwies sich als notwendig, auch nach anderen Stickoxyden zu suchen.

Die Methode der Untersuchung, wie sie bis jetzt geführt wurde, konnte natürlich nur Aufschluß über das Vorhandensein des Stickstofftrioxyds und Stickstoffperoxyds geben, andere Oxyde des Stickstoffs aber nicht nachweisen. Stickoxyd konnte beispielsweise in den gefärbten Säuren vorhanden sein und durch die Vorlage streichen, ohne absorbirt zu werden (natürlich nur wenn kein oder zu wenig Stickstoffperoxyd zugegen war, da bekanntlich ein Gemisch von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und NO mit Schwefelsäure reine Nitroxylschwefelsäure liefert).

Diese Betrachtungen nötigten dazu, die gefärbten Säuren speziell auf Stickoxyd zu prüfen und es erwies sich, daß dasselbe fast bei allen Säuren auftrat. Qualitativ konnte man es leicht durch Ferrosulfatlösung nachweisen. Ich begnügte mich jedoch nicht mit einer qualitativen Probe, sondern bestimmte auch das Verhältniß des Stickoxyds zur salpetrigen Säure.

Die hierzu nötige analytische Methode war kurz folgende. Die gefärbten Säuren wurden mittelst eines Kohlensäurestromes entfärbt und die Gase durch drei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte



Die erhaltenen Resultate, wie sie eben geschildert wurden, sprechen durchaus nicht für die oben erwähnte Erklärung der Ursache der verschiedenen Färbungen. Sie zeigen zwar, daß die blauen Lösungen wirklich nur salpetrige Säure zu enthalten scheinen; andererseits lehren aber auch die Versuche, daß die Nitrosen, erhalten durch bekannte Behandlung der grünen und blaugrünen Säuren, welche der in Rede stehenden Theorie gemäß Untersalpetersäure und salpetrige Säure enthalten müßten, in der That nur salpetrige Säure oder doch daneben nur äußerst wenig Untersalpetersäure enthalten. Besonders der Versuch No. 8 ergab ein Resultat, welches vollständig im Widerspruche mit der bisherigen Auffassungsweise der verschiedenen Färbungen steht, und es erwies sich als notwendig, auch nach anderen Stickoxyden zu suchen.

Die Methode der Untersuchung, wie sie bis jetzt geführt wurde, konnte natürlich nur Aufschluß über das Vorhandensein des Stickstofftrioxyds und Stickstoffperoxyds geben, andere Oxyde des Stickstoffs aber nicht nachweisen. Stickoxyd konnte beispielsweise in den gefärbten Säuren vorhanden sein und durch die Vorlage streichen, ohne absorbirt zu werden (natürlich nur wenn kein oder zu wenig Stickstoffperoxyd zugegen war, da bekanntlich ein Gemisch von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und NO mit Schwefelsäure reine Nitroxylschwefelsäure liefert).

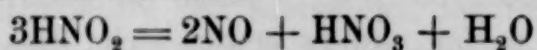
Diese Betrachtungen nötigten dazu, die gefärbten Säuren speziell auf Stickoxyd zu prüfen und es erwies sich, daß dasselbe fast bei allen Säuren auftrat. Qualitativ konnte man es leicht durch Ferrosulfatlösung nachweisen. Ich begnügte mich jedoch nicht mit einer qualitativen Probe, sondern bestimmte auch das Verhältniß des Stickoxyds zur salpetrigen Säure.

Die hierzu nötige analytische Methode war kurz folgende. Die gefärbten Säuren wurden mittelst eines Kohlensäurestromes entfärbt und die Gase durch drei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte

Waschflaschen und eine PETTENKOFER-LUNGESCHE<sup>1</sup> Röhre geleitet. Letztere enthielt  $\frac{1}{2}$  n. stark angesäuertes Chamäleon. Der eine Bestandteil, nämlich die salpetrige Säure wurde in der konzentrierten Schwefelsäure aufgefangen, während das Stickoxyd erst durch das vorgelegte Kaliumpermanganat oxydiert wurde. Aus der Menge des verbrauchten Chamäleons wurde auf die Menge des Stickoxyds geschlossen.<sup>2</sup> Die gebildete Nitrose schliesslich wurde im Gasvolumeter untersucht. Zur Untersuchung gelangten: eine blaugrüne Lösung, erhalten durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Salpetersäure von 1.275, und eine grüne, entstanden durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Säure von 1.375. In beiden Fällen konnte verhältnismässig viel Stickoxyd nachgewiesen werden. Es zeigte sich jedoch, dass bei der letztgenannten Säure die Menge des Stickoxyds bedeutend geringer war, als bei der ersten, was mit den früher mitgeteilten Versuchen im Einklange ist. Die rein grünen Lösungen enthalten jedenfalls mehr Stickstoffperoxyd als die blaugrünen und wenn sie auch grössere Quantitäten von Stickoxyd enthielten, so könnte dasselbe dennoch nicht durch das Chamäleon angezeigt werden, da sich eben ein Gemisch von Untersalpetersäure und Stickoxyd ganz ähnlich verhält wie salpetrige Säure, d. h. in der vor dem Chamäleon vorgelegten Schwefelsäure zurückbleiben wird. Aus diesem Grunde wurden die rotbraunen Säuren erst gar nicht näher untersucht.

Ein näheres Studium der bei den oben mitgeteilten Versuchen benutzten analytischen Methode zeigte indessen, dass dieselbe nicht vollkommen einwurfsfrei ist. Es war nämlich möglich, dass das bei den dort beschriebenen Versuchen auftretende Stickoxyd nicht ursprünglich in den gefärbten Säuren vorhanden war, sondern erst bei der Entfärbung der Säuren durch einen Kohlensäurestrom erzeugt wurde.

Wässrige Lösungen der salpetrigen Säure sind bekanntlich sehr unbeständig. Die Säure zerfällt in Salpetersäure und Stickoxyd, wahrscheinlich nach dem Schema:



Neulich wurde diese Erscheinung näher von CL. MONTEMARTINI<sup>3</sup> untersucht; es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit des Vorganges durch die bekannte Differentialgleichung der Reaktionen erster Ordnung geregelt wird.

<sup>1</sup> LUNGE, *Zeitschr. angew. Chem.* (1890), 567.

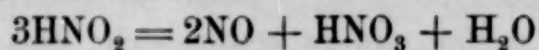
<sup>2</sup> LUNGE, *Taschenbuch für Sodaindustrie*, 97.

<sup>3</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* (1891), 93.

Waschflaschen und eine PETTENKOFER-LUNGESCHE<sup>1</sup> Röhre geleitet. Letztere enthielt  $\frac{1}{2}$  n. stark angesäuertes Chamäleon. Der eine Bestandteil, nämlich die salpetrige Säure wurde in der konzentrierten Schwefelsäure aufgefangen, während das Stickoxyd erst durch das vorgelegte Kaliumpermanganat oxydiert wurde. Aus der Menge des verbrauchten Chamäleons wurde auf die Menge des Stickoxyds geschlossen.<sup>2</sup> Die gebildete Nitrose schliesslich wurde im Gasvolumeter untersucht. Zur Untersuchung gelangten: eine blaugrüne Lösung, erhalten durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Salpetersäure von 1.275, und eine grüne, entstanden durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Säure von 1.375. In beiden Fällen konnte verhältnismässig viel Stickoxyd nachgewiesen werden. Es zeigte sich jedoch, dass bei der letztgenannten Säure die Menge des Stickoxyds bedeutend geringer war, als bei der ersten, was mit den früher mitgeteilten Versuchen im Einklange ist. Die rein grünen Lösungen enthalten jedenfalls mehr Stickstoffperoxyd als die blaugrünen und wenn sie auch grössere Quantitäten von Stickoxyd enthielten, so könnte dasselbe dennoch nicht durch das Chamäleon angezeigt werden, da sich eben ein Gemisch von Untersalpetersäure und Stickoxyd ganz ähnlich verhält wie salpetrige Säure, d. h. in der vor dem Chamäleon vorgelegten Schwefelsäure zurückbleiben wird. Aus diesem Grunde wurden die rotbraunen Säuren erst gar nicht näher untersucht.

Ein näheres Studium der bei den oben mitgeteilten Versuchen benutzten analytischen Methode zeigte indessen, dass dieselbe nicht vollkommen einwurfsfrei ist. Es war nämlich möglich, dass das bei den dort beschriebenen Versuchen auftretende Stickoxyd nicht ursprünglich in den gefärbten Säuren vorhanden war, sondern erst bei der Entfärbung der Säuren durch einen Kohlensäurestrom erzeugt wurde.

Wässrige Lösungen der salpetrigen Säure sind bekanntlich sehr unbeständig. Die Säure zerfällt in Salpetersäure und Stickoxyd, wahrscheinlich nach dem Schema:



Neulich wurde diese Erscheinung näher von CL. MONTEMARTINI<sup>3</sup> untersucht; es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit des Vorganges durch die bekannte Differentialgleichung der Reaktionen erster Ordnung geregelt wird.

<sup>1</sup> LUNGE, *Zeitschr. angew. Chem.* (1890), 567.

<sup>2</sup> LUNGE, *Taschenbuch für Sodaindustrie*, 97.

<sup>3</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* (1891), 93.

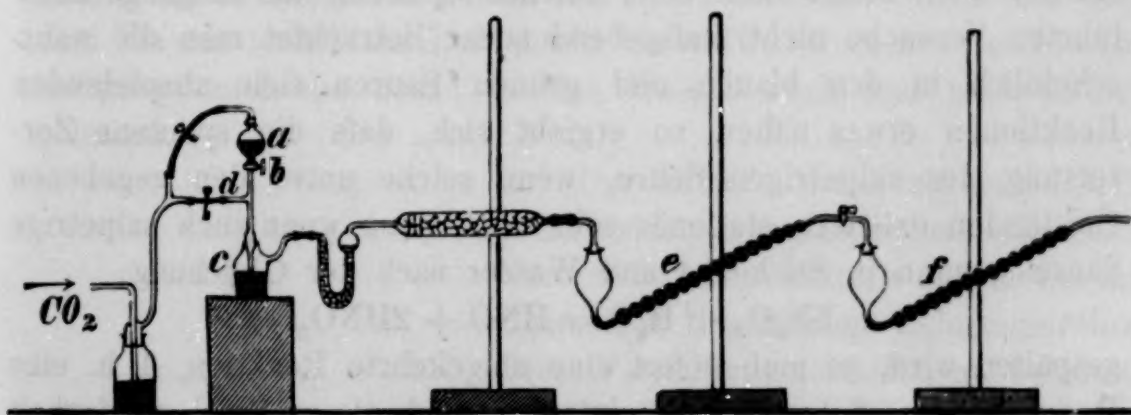
Weiterhin ist es bekannt, daß die oben erwähnte Zersetzung der salpetrigen Säure besonders leicht bei Anwesenheit von eckigen Körpern wie Glassplittern, Platinschnitzeln oder Sandkörnern vor sich geht.<sup>1</sup>

Diese Thatsachen nötigten zu untersuchen, ob der Durchgang eines Kohlensäurestromes durch eine wässrige Lösung von salpetriger Säure nicht allein genügt, um eine beträchtliche Menge von NO zu erzeugen.

Die diesbezüglichen Versuche wurden im hiesigen Laboratorium von Herrn B. LILJENSZTERN ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen möchte. Der Gang derselben war folgender:

Die Lösungen der salpetrigen Säure wurden durch Einwirkung von Salzsäure von bestimmtem Gehalt auf in Wasser gelöstes Natriumnitrit hergestellt. Damit kein Überschufs an Salzsäure in der Lösung vorhanden war, welche mit der freien salpetrigen Säure, unter Bildung von freiem Chlor resp. Nitrosylchlorid reagieren konnte, welche Körper bei der späteren Behandlung der Lösungen zu Fehlern führen könnte, wurde bei einigen Lösungen die doppelte Menge Natriumnitrit angewandt.

Die Lösungen wurden sofort nach der Darstellung in den Scheidetrichter *a* des nebenbei skizzierten Apparates gebracht. Vorher



passierte durch den letzteren während längerer Zeit ein Kohlensäurestrom, der das Verdrängen der Luft zum Zwecke hatte. Nun wurde durch passende Verstellung der Quetschhähne der Druck der Kohlensäure auf die im Trichter *a* befindliche Lösung herübergelegt und durch Öffnen des Hahnes *b* die Lösung in das Kölbchen *c* hineingedrückt. Sobald dies geschehen war, liefs man den CO<sub>2</sub>-Strom

<sup>1</sup> FREMY, *Compt. rend.* 79, 61. GRAHAM-OTTO 2, 234.

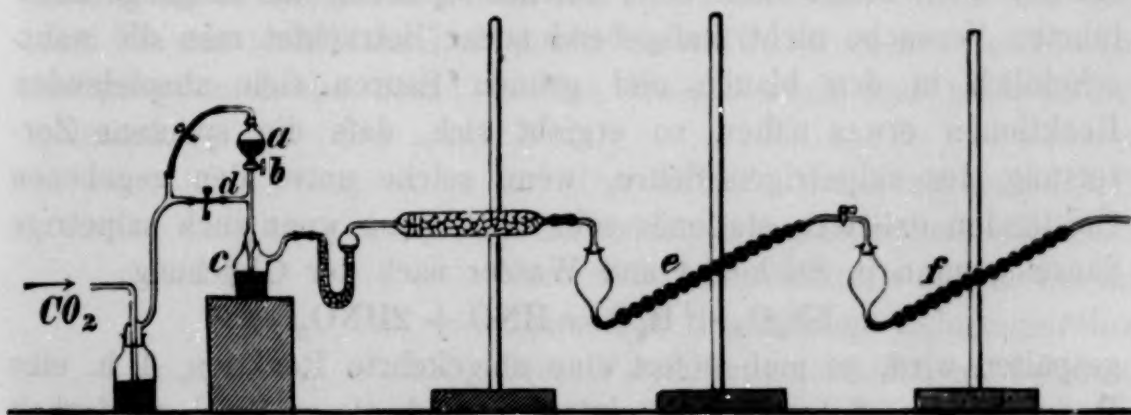
Weiterhin ist es bekannt, daß die oben erwähnte Zersetzung der salpetrigen Säure besonders leicht bei Anwesenheit von eckigen Körpern wie Glassplittern, Platinschnitzeln oder Sandkörnern vor sich geht.<sup>1</sup>

Diese Thatsachen nötigten zu untersuchen, ob der Durchgang eines Kohlensäurestromes durch eine wässrige Lösung von salpetriger Säure nicht allein genügt, um eine beträchtliche Menge von NO zu erzeugen.

Die diesbezüglichen Versuche wurden im hiesigen Laboratorium von Herrn B. LILJENSZTERN ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen möchte. Der Gang derselben war folgender:

Die Lösungen der salpetrigen Säure wurden durch Einwirkung von Salzsäure von bestimmtem Gehalt auf in Wasser gelöstes Natriumnitrit hergestellt. Damit kein Überschufs an Salzsäure in der Lösung vorhanden war, welche mit der freien salpetrigen Säure, unter Bildung von freiem Chlor resp. Nitrosylchlorid reagieren konnte, welche Körper bei der späteren Behandlung der Lösungen zu Fehlern führen könnte, wurde bei einigen Lösungen die doppelte Menge Natriumnitrit angewandt.

Die Lösungen wurden sofort nach der Darstellung in den Scheidetrichter *a* des nebenbei skizzierten Apparates gebracht. Vorher



passierte durch den letzteren während längerer Zeit ein Kohlensäurestrom, der das Verdrängen der Luft zum Zwecke hatte. Nun wurde durch passende Verstellung der Quetschhähne der Druck der Kohlensäure auf die im Trichter *a* befindliche Lösung herübergelegt und durch Öffnen des Hahnes *b* die Lösung in das Kölbchen *c* hineingedrückt. Sobald dies geschehen war, liefs man den CO<sub>2</sub>-Strom

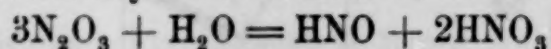
<sup>1</sup> FREMY, *Compt. rend.* 79, 61. GRAHAM-OTTO 2, 234.

wieder durch das Ansatzrohr *d* in den Kolben *c* streichen. Von hier gelangte der Strom in ein mit Glasperlen beschicktes U-Rohr, dann in ein horizontales mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr und von hier in die beiden vorzüglich funktionierenden Zehnkugelsorptionsröhren. Die erstere *e* enthielt konzentrierte Schwefelsäure, welche den Zweck hatte, die durch den CO<sub>2</sub>-Strom mitgerissenen salpetrigsauren Dämpfe zurückzuhalten. Die zum Teil stattfindende Dissoziation der salpetrigen Säure hat hierbei keinen Einfluß, da bekanntlich die Spaltungsprodukte NO<sub>2</sub> und NO in Bezug auf SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> sich wie N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> allein verhalten. Die zweite Röhre enthielt genau titriertes angesäuertes ca. 1/2 n. Chamäleon. Durch die Analyse des letzteren konnte die Menge des aus den wässerigen Lösungen der salpetrigen Säure entwickelten Stickoxyds bestimmt werden.

Die Untersuchung der Chamäleonlösung wurde bei allen Versuchen nach 2 Stunden vorgenommen.

Es ergab sich, daß bei einer Geschwindigkeit des CO<sub>2</sub>-Stromes von einer Blase per Sekunde etwa 5% des in der ursprünglichen Lösung vorhandenen Stickstoffs in Form von Stickoxyd thatsächlich durch den CO<sub>2</sub>-Strom fortgerissen wird.

Dieses Ergebnis macht es wahrscheinlich, daß bei der ähnlichen Behandlung der gefärbten Säuren ebenfalls eine analoge Spaltung der salpetrigen Säure stattfinden wird und können auf Grund der existierenden Möglichkeit einer solchen Spaltung die eingangs angeführten Versuche nicht maßgebend sein. Betrachtet man die wahrscheinlich in den blauen und grünen Säuren sich abspielenden Reaktionen etwas näher, so ergibt sich, daß die spontane Zersetzung der salpetrigen Säure, wenn solche unter den gegebenen Umständen existiert, stationär sein muß, denn wenn auch salpetrige Säure spontan in Stickoxyd und Wasser nach der Gleichung:



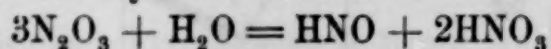
gespalten wird, so muß sofort eine umgekehrte Reaktion, d. h. eine Reduktion der Salpetersäure eintreten, und dieses Spiel wiederholt sich in jedem Moment; zu jeder Zeit wird man stets dieselbe Menge Salpetrigsäure-Stickstoff und dieselbe Menge Salpetersäure-Stickstoff finden. Wenn aber das oben nachgewiesene Stickoxyd thatsächlich erst durch den Akt der Kohlensäureeinwirkung entwickelt wird, so rührt es jedenfalls davon her, daß durch mechanisches Fortreißen von, wenn auch nur kleinen Mengen, Stickoxyd das Gleichgewicht immer gestört wird, indem Stickoxyd aus der Wirkungssphäre der Salpetersäure entfernt wird.

wieder durch das Ansatzrohr *d* in den Kolben *c* streichen. Von hier gelangte der Strom in ein mit Glasperlen beschicktes U-Rohr, dann in ein horizontales mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr und von hier in die beiden vorzüglich funktionierenden Zehnkugelsorptionsröhren. Die erstere *e* enthielt konzentrierte Schwefelsäure, welche den Zweck hatte, die durch den CO<sub>2</sub>-Strom mitgerissenen salpetrigsauren Dämpfe zurückzuhalten. Die zum Teil stattfindende Dissoziation der salpetrigen Säure hat hierbei keinen Einfluß, da bekanntlich die Spaltungsprodukte NO<sub>2</sub> und NO in Bezug auf SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> sich wie N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> allein verhalten. Die zweite Röhre enthielt genau titriertes angesäuertes ca. 1/2 n. Chamäleon. Durch die Analyse des letzteren konnte die Menge des aus den wässerigen Lösungen der salpetrigen Säure entwickelten Stickoxyds bestimmt werden.

Die Untersuchung der Chamäleonlösung wurde bei allen Versuchen nach 2 Stunden vorgenommen.

Es ergab sich, daß bei einer Geschwindigkeit des CO<sub>2</sub>-Stromes von einer Blase per Sekunde etwa 5% des in der ursprünglichen Lösung vorhandenen Stickstoffs in Form von Stickoxyd thatsächlich durch den CO<sub>2</sub>-Strom fortgerissen wird.

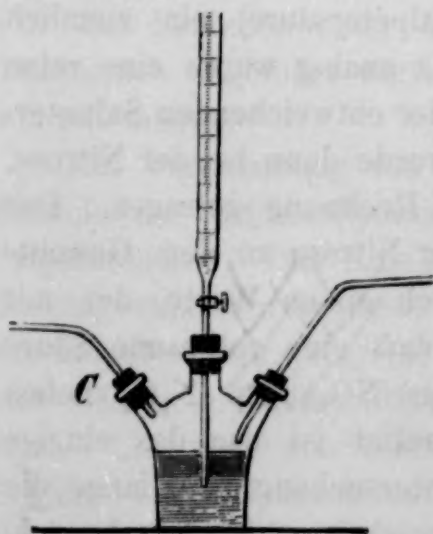
Dieses Ergebnis macht es wahrscheinlich, daß bei der ähnlichen Behandlung der gefärbten Säuren ebenfalls eine analoge Spaltung der salpetrigen Säure stattfinden wird und können auf Grund der existierenden Möglichkeit einer solchen Spaltung die eingangs angeführten Versuche nicht maßgebend sein. Betrachtet man die wahrscheinlich in den blauen und grünen Säuren sich abspielenden Reaktionen etwas näher, so ergibt sich, daß die spontane Zersetzung der salpetrigen Säure, wenn solche unter den gegebenen Umständen existiert, stationär sein muß, denn wenn auch salpetrige Säure spontan in Stickoxyd und Wasser nach der Gleichung:



gespalten wird, so muß sofort eine umgekehrte Reaktion, d. h. eine Reduktion der Salpetersäure eintreten, und dieses Spiel wiederholt sich in jedem Moment; zu jeder Zeit wird man stets dieselbe Menge Salpetrigsäure-Stickstoff und dieselbe Menge Salpetersäure-Stickstoff finden. Wenn aber das oben nachgewiesene Stickoxyd thatsächlich erst durch den Akt der Kohlensäureeinwirkung entwickelt wird, so rührt es jedenfalls davon her, daß durch mechanisches Fortreißen von, wenn auch nur kleinen Mengen, Stickoxyd das Gleichgewicht immer gestört wird, indem Stickoxyd aus der Wirkungssphäre der Salpetersäure entfernt wird.

Die Lösung der Frage nach der Konstitution der gefärbten Säuren ist demnach auf dem eingeschlagenen Wege undurchführbar. Rührt das beobachtete Stickoxyd von der Spaltung der salpetrigen Säure her, so verdeckt und verwischt es den Thatachenbestand, dank seiner Eigenschaft, mit Stickstoffdioxyd in Bezug auf  $\text{SO}_4\text{H}_2$  so zu reagieren wie  $\text{N}_2\text{O}_3$  selbst. Rührt hingegen Stickoxyd von einer anderen Ursache her oder spielt es wirklich eine chemische Rolle in den gefärbten Säuren, so dürfen die obigen Versuche doch nichts darüber entscheiden, wenn man sie mit den Versuchen, die an wässerigen Lösungen von  $\text{HNO}_2$  angestellt wurden, in Parallele bringt. Ich glaube aber dennoch, auf einem anderen Wege den Nachweis führen zu können, daß das beobachtete Stickoxyd nichts mit der Konstitution der gefärbten Säuren zu thun hat, nur muß die Annahme berechtigt sein, daß wenn das an der Konstitution der Säuren vermeintlich beteiligte Stickoxyd schon durch einen  $\text{CO}_2$ -Strom den Säuren entzogen werden kann, dasselbe auch durch Verdünnung der Säuren mit Wasser blosgelegt wird. In diesem Falle muß beim Einlaufenlassen von gefärbten Säuren in Wasser kein Stickoxyd entwickelt werden. Dieser Schluß konnte thatsächlich bestätigt werden.

Die Versuche wurden in folgendem kleinen Apparat vorgenommen. In die Glashahnbürette wurde die gefärbte Säure gebracht; die Woulfsche Flasche beschickte man mit eiskaltem Wasser und kühlte sie überdies von aussen mit Eiswasser. Nun wurde die über dem Wasser befindliche Luft durch einen  $\text{CO}_2$ -Strom aus der Flasche verdrängt und die Säure in das Wasser nach und nach fließen gelassen.

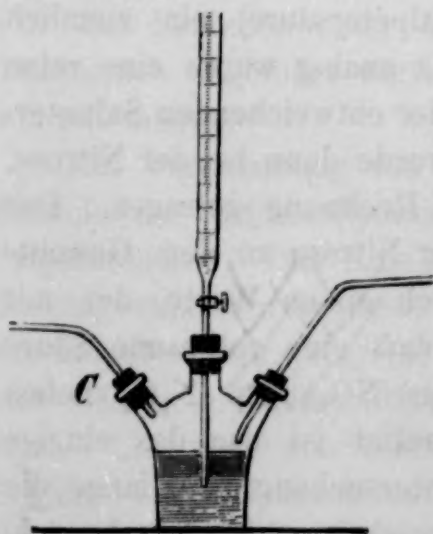


Der Tubus *c* stand mit einer  $\text{SO}_4\text{H}_2$  enthaltenden DRECHSELSchen Flasche in Verbindung und letztere mit einem mit Chamäleon beschickten Zehnkugelrohre. Diese Vorrichtung gestattete auf bekannte Art die Bestimmung des etwa über dem Wasser befindlichen, aus der Säure herkommenden Stickoxydes. Die Austreibung des Gases geschah in einer Zeit von 5 Minuten, in welcher die spontane Zerlegung der salpetrigen Säure noch nicht zur Geltung kam.

Der Versuch lehrte, daß das Chamäleon nicht verändert wird, mithin auch kein Stickoxyd vorhanden war. Infolge dessen wird

Die Lösung der Frage nach der Konstitution der gefärbten Säuren ist demnach auf dem eingeschlagenen Wege undurchführbar. Rührt das beobachtete Stickoxyd von der Spaltung der salpetrigen Säure her, so verdeckt und verwischt es den Thatachenbestand, dank seiner Eigenschaft, mit Stickstoffdioxyd in Bezug auf  $\text{SO}_4\text{H}_2$  so zu reagieren wie  $\text{N}_2\text{O}_3$  selbst. Rührt hingegen Stickoxyd von einer anderen Ursache her oder spielt es wirklich eine chemische Rolle in den gefärbten Säuren, so dürfen die obigen Versuche doch nichts darüber entscheiden, wenn man sie mit den Versuchen, die an wässerigen Lösungen von  $\text{HNO}_2$  angestellt wurden, in Parallele bringt. Ich glaube aber dennoch, auf einem anderen Wege den Nachweis führen zu können, daß das beobachtete Stickoxyd nichts mit der Konstitution der gefärbten Säuren zu thun hat, nur muß die Annahme berechtigt sein, daß wenn das an der Konstitution der Säuren vermeintlich beteiligte Stickoxyd schon durch einen  $\text{CO}_2$ -Strom den Säuren entzogen werden kann, dasselbe auch durch Verdünnung der Säuren mit Wasser blosgelegt wird. In diesem Falle muß beim Einlaufenlassen von gefärbten Säuren in Wasser kein Stickoxyd entwickelt werden. Dieser Schluß konnte thatsächlich bestätigt werden.

Die Versuche wurden in folgendem kleinen Apparat vorgenommen. In die Glashahnbürette wurde die gefärbte Säure gebracht; die Woulfsche Flasche beschickte man mit eiskaltem Wasser und kühlte sie überdies von aussen mit Eiswasser. Nun wurde die über dem Wasser befindliche Luft durch einen  $\text{CO}_2$ -Strom aus der Flasche verdrängt und die Säure in das Wasser nach und nach fließen gelassen.



Der Tubus *c* stand mit einer  $\text{SO}_4\text{H}_2$  enthaltenden DRECHSELSchen Flasche in Verbindung und letztere mit einem mit Chamäleon beschickten Zehnkugelrohre. Diese Vorrichtung gestattete auf bekannte Art die Bestimmung des etwa über dem Wasser befindlichen, aus der Säure herkommenden Stickoxydes. Die Austreibung des Gases geschah in einer Zeit von 5 Minuten, in welcher die spontane Zerlegung der salpetrigen Säure noch nicht zur Geltung kam.

Der Versuch lehrte, daß das Chamäleon nicht verändert wird, mithin auch kein Stickoxyd vorhanden war. Infolge dessen wird

man mit ziemlicher Sicherheit annehmen können, daß Stickoxydgas in den gefärbten Säuren weder im gelösten Zustande noch als labile Verbindung mit anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs vorhanden ist.

Die störende sekundäre Bildung des Stickoxydes bei der Behandlung der roten Säuren, die angeblich nur  $\text{NO}_2$  enthalten, mit einem Kohlensäurestrom ist nicht zu befürchten und schien es möglich, daß die ursprünglich angegebene, praktisch sehr bequeme Methode, für diese Säuren, wenigstens für die höchst konzentrierten, anwendbar sei.

Indes sind auch bei diesen Säuren die erhaltenen Resultate nicht einwurfsfrei, und zwar aus dem Grunde, daß ein Kohlensäurestrom beim Durchgang durch eine sehr konzentrierte Salpetersäure ein Teil der letzteren mitreißt, in die darauf folgende Schwefelsäure schleppt und ebenfalls zur Fälschung der thatsächlichen Verhältnisse beiträgt.

Ich glaubte durch die Anwendung einer mit Glasperlen beschickten U-Röhre und einer mit Bimsteinstücken gefüllten horizontalen Röhre<sup>1</sup> die Salpetersäure zurückhalten zu können. Blinde Versuche indes, die mit 98% Salpetersäure ausgeführt wurden, bei denen die Säure während 8 Stunden (also während einer Zeit, welche zur völligen Entfärbung der Säure notwendig ist) dem Kohlensäurestrom ausgesetzt war, zeigte, daß diese Vorsichtsmaßregeln nicht hinreichend sind. Es wurde infolge dessen bei dem jetzt zu beschreibenden Versuch die Entfärbung nicht ganz durchgeführt, sondern nur während 15 Minuten durch die gefärbte Säure (hergestellt aus flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  und 98% Salpetersäure) ein ziemlich starker Kohlensäurestrom geschickt. Ganz analog wurde eine reine 98%ige Säure behandelt und die Menge der entweichenden Salpetersäure bestimmt; die Menge der letzteren wurde dann bei der Nitrose, die aus der gefärbten Säure entstand, in Rechnung getragen. Das Verhältnis des Salpetrigsäurestickstoffs der Nitrose zu dem Gesamtstickstoff erwies sich  $= 0.5034$ , also gleich einem Werte, der mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hinweist, daß eine rotbraune Säure von obiger Konzentration thatsächlich nur  $\text{NO}_2$  resp.  $\text{N}_2\text{O}_4$  neben  $\text{HNO}_3$  enthält. Das oben mitgeteilte Resultat ist also das einzige positive der ganzen oben mitgeteilten Untersuchung. So lange die Chemie des Stickstoffs nicht weiter fortgeschritten ist, glaube ich,

---

<sup>1</sup> Siehe Apparat Fig. 1.

man mit ziemlicher Sicherheit annehmen können, daß Stickoxydgas in den gefärbten Säuren weder im gelösten Zustande noch als labile Verbindung mit anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs vorhanden ist.

Die störende sekundäre Bildung des Stickoxydes bei der Behandlung der roten Säuren, die angeblich nur  $\text{NO}_2$  enthalten, mit einem Kohlensäurestrom ist nicht zu befürchten und schien es möglich, daß die ursprünglich angegebene, praktisch sehr bequeme Methode, für diese Säuren, wenigstens für die höchst konzentrierten, anwendbar sei.

Indes sind auch bei diesen Säuren die erhaltenen Resultate nicht einwurfsfrei, und zwar aus dem Grunde, daß ein Kohlensäurestrom beim Durchgang durch eine sehr konzentrierte Salpetersäure ein Teil der letzteren mitreißt, in die darauf folgende Schwefelsäure schleppt und ebenfalls zur Fälschung der thatsächlichen Verhältnisse beiträgt.

Ich glaubte durch die Anwendung einer mit Glasperlen beschickten U-Röhre und einer mit Bimsteinstücken gefüllten horizontalen Röhre<sup>1</sup> die Salpetersäure zurückhalten zu können. Blinde Versuche indes, die mit 98% Salpetersäure ausgeführt wurden, bei denen die Säure während 8 Stunden (also während einer Zeit, welche zur völligen Entfärbung der Säure notwendig ist) dem Kohlensäurestrom ausgesetzt war, zeigte, daß diese Vorsichtsmaßregeln nicht hinreichend sind. Es wurde infolge dessen bei dem jetzt zu beschreibenden Versuch die Entfärbung nicht ganz durchgeführt, sondern nur während 15 Minuten durch die gefärbte Säure (hergestellt aus flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  und 98% Salpetersäure) ein ziemlich starker Kohlensäurestrom geschickt. Ganz analog wurde eine reine 98%ige Säure behandelt und die Menge der entweichenden Salpetersäure bestimmt; die Menge der letzteren wurde dann bei der Nitrose, die aus der gefärbten Säure entstand, in Rechnung getragen. Das Verhältnis des Salpetrigsäurestickstoffs der Nitrose zu dem Gesamtstickstoff erwies sich  $= 0.5034$ , also gleich einem Werte, der mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hinweist, daß eine rotbraune Säure von obiger Konzentration thatsächlich nur  $\text{NO}_2$  resp.  $\text{N}_2\text{O}_4$  neben  $\text{HNO}_3$  enthält. Das oben mitgeteilte Resultat ist also das einzige positive der ganzen oben mitgeteilten Untersuchung. So lange die Chemie des Stickstoffs nicht weiter fortgeschritten ist, glaube ich,

<sup>1</sup> Siehe Apparat Fig. 1.

dafs alle Bemühungen zur exakten Aufklärung der Konstitution der blauen und grünen Säuren vergebens sein werden. Wir kennen keine Methode, nach welcher man  $\text{HNO}_3$  neben  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$  nachweisen könnte. Nur im Falle zwei der genannten Stoffe bei einander sind, ist die qualitative Bestimmung derselben möglich und die Trennung der letztgenannten zwei Stoffe von dem ersten kann nicht durchgeführt werden.

Indes glaube ich, dafs das zuletzt mitgeteilte Resultat doch ein gewisses chemisches Gewicht für die Theorie der blauen und grünen Säuren besitzt. Es scheint kaum anders möglich, als dafs das in den höchst konzentrierten Säuren vorhandene  $\text{NO}_2$  durch zugesetztes Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure gespalten wird (wobei kein  $\text{NO}$  entwickelt wird, siehe oben), dafs also die grünen Säuren thatsächlich, im Einklang mit der physikalischen Theorie der gefärbten Säuren,  $\text{NO}_2$  neben  $\text{N}_2\text{O}_3$ , und die blauen  $\text{N}_2\text{O}_3$  allein enthalten werden. Nimmt man diese Theorie an, so können die auf Seite 371 mitgetheilten Resultate ebenfalls erklärt werden, wenn man immer die spontane Zersetzung der salpetrigen Säure im Auge behält.

---

Eine andere Frage, die sich beim Studium der rotbraunen Salpetersäuren aufdrängt, ist die, ob das  $\text{N}_2\text{O}_4$  neben der Salpetersäure frei existiert oder ob dasselbe mit der letzteren in eine labile Verbindung eingeht.

Die Thatsache, dafs  $\text{N}_2\text{O}_4$  durch einen  $\text{CO}_2$ -Strom der Säure entrissen wird, kann wohl gegen solche Vermutung nicht sprechen. Für das Bestehen einer labilen Verbindung können hingegen zwei Thatsachen angeführt werden, die der Reihe nach kurz besprochen werden mögen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. LUNGE untersuchte ich den Einfluß des Stickstoffperoxyds auf die specifischen Gewichte von Salpetersäuren. Das Ergebnis dieser Versuche war, dafs die Beeinflussung eine sehr grofse war und zwar eine, das spezifische Gewicht der Salpetersäure vergrößernde, es findet demnach beim Vermischen von flüssigem Stickstofftetroxyd in Salpetersäure eine Kontraktion statt. Um über den Wert derselben einen Begriff zu bekommen, bediente ich mich eines von PULFRICH (*Zeitschr. physik. Chem.* 4, 561) zuerst angewandten, sehr eleganten Verfahrens.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Siehe auch BUCHKREMER, *Zeitschr. physik. Chem.* 6, 161.

dafs alle Bemühungen zur exakten Aufklärung der Konstitution der blauen und grünen Säuren vergebens sein werden. Wir kennen keine Methode, nach welcher man  $\text{HNO}_3$  neben  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$  nachweisen könnte. Nur im Falle zwei der genannten Stoffe bei einander sind, ist die qualitative Bestimmung derselben möglich und die Trennung der letztgenannten zwei Stoffe von dem ersten kann nicht durchgeführt werden.

Indes glaube ich, dafs das zuletzt mitgeteilte Resultat doch ein gewisses chemisches Gewicht für die Theorie der blauen und grünen Säuren besitzt. Es scheint kaum anders möglich, als dafs das in den höchst konzentrierten Säuren vorhandene  $\text{NO}_2$  durch zugesetztes Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure gespalten wird (wobei kein  $\text{NO}$  entwickelt wird, siehe oben), dafs also die grünen Säuren thatsächlich, im Einklang mit der physikalischen Theorie der gefärbten Säuren,  $\text{NO}_2$  neben  $\text{N}_2\text{O}_3$ , und die blauen  $\text{N}_2\text{O}_3$  allein enthalten werden. Nimmt man diese Theorie an, so können die auf Seite 371 mitgetheilten Resultate ebenfalls erklärt werden, wenn man immer die spontane Zersetzung der salpetrigen Säure im Auge behält.

---

Eine andere Frage, die sich beim Studium der rotbraunen Salpetersäuren aufdrängt, ist die, ob das  $\text{N}_2\text{O}_4$  neben der Salpetersäure frei existiert oder ob dasselbe mit der letzteren in eine labile Verbindung eingeht.

Die Thatsache, dafs  $\text{N}_2\text{O}_4$  durch einen  $\text{CO}_2$ -Strom der Säure entrissen wird, kann wohl gegen solche Vermutung nicht sprechen. Für das Bestehen einer labilen Verbindung können hingegen zwei Thatsachen angeführt werden, die der Reihe nach kurz besprochen werden mögen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. LUNGE untersuchte ich den Einfluß des Stickstoffperoxyds auf die specifischen Gewichte von Salpetersäuren. Das Ergebnis dieser Versuche war, dafs die Beeinflussung eine sehr grofse war und zwar eine, das spezifische Gewicht der Salpetersäure vergrößernde, es findet demnach beim Vermischen von flüssigem Stickstofftetroxyd in Salpetersäure eine Kontraktion statt. Um über den Wert derselben einen Begriff zu bekommen, bediente ich mich eines von PULFRICH (*Zeitschr. physik. Chem.* 4, 561) zuerst angewandten, sehr eleganten Verfahrens.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Siehe auch BUCHKREMER, *Zeitschr. physik. Chem.* 6, 161.

Nach PULFRICH läßt sich die sogenannte hypothetische Dichte einer Mischung (d. h. die Dichte, falls keine Volumänderung) eintritt, wie leicht zu ersehen ist, durch die Gleichung:

$$Dv = \frac{d_1 v_1 + d_2 v_2}{v_1 + v_2} = d_1 + (d_2 - d_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

$$\text{wobei } \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{1}{1 + \frac{v_2}{v_1}} = \frac{1}{1 + \frac{p_1 d_2}{p_2 d_1}}$$

darstellen. (Hier bedeutet  $Dv$  die Dichte der Mischung,  $d_1$  und  $d_2$  die Dichten der Bestandteile,  $v_1$  und  $v_2$  deren Volume und  $p_1$  und  $p_2$  deren Gewichte.)

In obiger Gleichung bezeichnet  $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$  den relativen Volumanteil, welcher der zweiten Flüssigkeit in der Mischung zukommt. Variiert  $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$  zwischen 0 und 1, so ändert sich  $Dv$  von  $Dv = d_1$  bis  $Dv = d_2$  und da die obige Gleichung das Gesetz der geraden Linie darstellt, so liegen die Werte von  $Dv$  bezogen auf die Abscissenwerte  $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$  in der geraden Verbindungslinie von  $d_1$  und  $d_2$ .

Solche graphische Darstellungsweise hat den Vorteil, daß selbst sehr geringe beim Mischen auftretende Änderungen des Volums sich durch eine Abweichung der beobachteten Dichten  $D$  von der geraden Linie bemerkbar machen. Nur für die Endwerte fällt die beobachtete Dichte mit den Endpunkten  $d_1$  und  $d_2$  der geraden Linie  $Dv$  zusammen, während die zwischen den Endpunkten liegenden Werte in einer Kurve liegen, die der Abscissenaxe entweder die konkave oder die konvexe Seite zuwendet. Im ersten Falle tritt Kontraktion ( $D > Dv$ ) im zweiten Dilatation ( $D < Dv$ ) ein. Der Ausdruck:  $c = v_1 + v_2 - V$  stellt die Änderung dar, welche die Summe der Volumina  $v_1$  und  $v_2$  durch Mischung erlitten hat. (Hierbei rechnet man Dilatation als negative Kontraktion.)

Nun haben wir

$$Dv = \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2}$$

$$\text{und } D = \frac{p_1 + p_2}{V}$$

daraus ergibt sich

$$V = (v_1 + v_2) \frac{Dv}{D}$$

$$\text{und } c = (v_1 + v_2) \frac{D - Dv}{D}$$

Nach PULFRICH läßt sich die sogenannte hypothetische Dichte einer Mischung (d. h. die Dichte, falls keine Volumänderung) eintritt, wie leicht zu ersehen ist, durch die Gleichung:

$$Dv = \frac{d_1 v_1 + d_2 v_2}{v_1 + v_2} = d_1 + (d_2 - d_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

$$\text{wobei } \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{1}{1 + \frac{v_2}{v_1}} = \frac{1}{1 + \frac{p_1 d_2}{p_2 d_1}}$$

darstellen. (Hier bedeutet  $Dv$  die Dichte der Mischung,  $d_1$  und  $d_2$  die Dichten der Bestandteile,  $v_1$  und  $v_2$  deren Volume und  $p_1$  und  $p_2$  deren Gewichte.)

In obiger Gleichung bezeichnet  $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$  den relativen Volumanteil, welcher der zweiten Flüssigkeit in der Mischung zukommt. Variiert  $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$  zwischen 0 und 1, so ändert sich  $Dv$  von  $Dv = d_1$  bis  $Dv = d_2$  und da die obige Gleichung das Gesetz der geraden Linie darstellt, so liegen die Werte von  $Dv$  bezogen auf die Abscissenwerte  $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$  in der geraden Verbindungslinie von  $d_1$  und  $d_2$ .

Solche graphische Darstellungsweise hat den Vorteil, daß selbst sehr geringe beim Mischen auftretende Änderungen des Volums sich durch eine Abweichung der beobachteten Dichten  $D$  von der geraden Linie bemerkbar machen. Nur für die Endwerte fällt die beobachtete Dichte mit den Endpunkten  $d_1$  und  $d_2$  der geraden Linie  $Dv$  zusammen, während die zwischen den Endpunkten liegenden Werte in einer Kurve liegen, die der Abscissenaxe entweder die konkave oder die konvexe Seite zuwendet. Im ersten Falle tritt Kontraktion ( $D > Dv$ ) im zweiten Dilatation ( $D < Dv$ ) ein. Der Ausdruck:  $c = v_1 + v_2 - V$  stellt die Änderung dar, welche die Summe der Volumina  $v_1$  und  $v_2$  durch Mischung erlitten hat. (Hierbei rechnet man Dilatation als negative Kontraktion.)

Nun haben wir

$$Dv = \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2}$$

$$\text{und } D = \frac{p_1 + p_2}{V}$$

daraus ergibt sich

$$V = (v_1 + v_2) \frac{Dv}{D}$$

$$\text{und } c = (v_1 + v_2) \frac{D - Dv}{D}$$

Um endlich einen numerischen Vergleich der bei verschiedenen Mischungsverhältnissen eintretenden Kontraktion zu ermöglichen, beziehen wir dieselbe auf die Volumeinheit. Verkleinert sich  $v_1 + v_2$  um  $c$ , so verringert sich die Volumeinheit um

$$c_1 = \frac{D - Dv}{D}$$

Trägt man nun  $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$  als Abscissenwerte,  $c_1$  als Ordinatenwerte auf, so ergibt sich eine stetig verlaufende Kurve, die mit Null anfängt und mit Null endigt. Je nachdem Kontraktion oder Dilatation vorliegt ist  $c$  größer oder kleiner als Null und es liegt die Kurve oberhalb oder unterhalb der Abscissenaxe.

Bei den von LUNGE und mir<sup>1</sup> ausgeführten Versuchen wurde eine Säure vom spec. Gew. 1.4960 (bei  $15/4^\circ$  im luftleeren Raum) benutzt; zu derselben wurden wechselnde Quantitäten flüssigen Stickstofftetroxyds hinzugesetzt, und die Volumgewichte der Mischungen bestimmt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

% $N_2O_4$	% $HNO_3$ vom spec. Gew. 1.4960	Gef. spez. Gew. bei $15/4^\circ$ im luftl. Raum
1.04	98.96	1.49863
2.93	97.07	1.50744
5.81	94.19	1.51990
7.53	92.47	1.52610
12.70	87.30	1.54450

Das spezifische Gewicht des flüssigen Stickstofftetroxyds wurde von GEUTHER<sup>2</sup> neu untersucht und zu 1.4740 bei  $15^\circ$  C. bestimmt. Dasselbe nach der Gleichung:

$$\frac{S_{15}}{4} = \frac{m}{w} - 0.00205 \frac{m}{w} + 0.0012$$

auf Wasser von  $4^\circ$  und luftleeren Raum reduziert ergibt sich zu 1.4723.

Bezeichnet man mit  $v_1$  und  $d_1$  das Volum und die Dichte des flüssigen Tetroxyds und mit  $v_2$  und  $d_2$  die entsprechenden Werte für Salpetersäure, so ergeben sich obiger Entwicklung gemäß folgende Zahlenwerte:

	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$(d_2 - d_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$Dv$	$D - Dv$	$\frac{D - Dv}{D}$
1.	0.9894	0.0235	1.4958	0.0028	0.00187
2.	0.9702	0.0230	1.4953	0.0121	0.00830
3.	0.9411	0.0223	1.4946	0.0253	0.01665
4.	0.9235	0.0219	1.4942	0.0319	0.02090
5.	0.8712	0.0206	1.4929	0.0516	0.03344

<sup>1</sup> Zeitschr. angew. Chem. (1892) Heft 1.

<sup>2</sup> Lieb. Ann. 245, 96.

Um endlich einen numerischen Vergleich der bei verschiedenen Mischungsverhältnissen eintretenden Kontraktion zu ermöglichen, beziehen wir dieselbe auf die Volumeinheit. Verkleinert sich  $v_1 + v_2$  um  $c$ , so verringert sich die Volumeinheit um

$$c_1 = \frac{D - Dv}{D}$$

Trägt man nun  $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$  als Abscissenwerte,  $c_1$  als Ordinatenwerte auf, so ergibt sich eine stetig verlaufende Kurve, die mit Null anfängt und mit Null endigt. Je nachdem Kontraktion oder Dilatation vorliegt ist  $c$  größer oder kleiner als Null und es liegt die Kurve oberhalb oder unterhalb der Abscissenaxe.

Bei den von LUNGE und mir<sup>1</sup> ausgeführten Versuchen wurde eine Säure vom spec. Gew. 1.4960 (bei  $15/4^\circ$  im luftleeren Raum) benutzt; zu derselben wurden wechselnde Quantitäten flüssigen Stickstofftetroxyds hinzugesetzt, und die Volumgewichte der Mischungen bestimmt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

% $N_2O_4$	% $HNO_3$ vom spec. Gew. 1.4960	Gef. spez. Gew. bei $15/4^\circ$ im luftl. Raum
1.04	98.96	1.49863
2.93	97.07	1.50744
5.81	94.19	1.51990
7.53	92.47	1.52610
12.70	87.30	1.54450

Das spezifische Gewicht des flüssigen Stickstofftetroxyds wurde von GEUTHER<sup>2</sup> neu untersucht und zu 1.4740 bei  $15^\circ$  C. bestimmt. Dasselbe nach der Gleichung:

$$\frac{S_{15}}{4} = \frac{m}{w} - 0.00205 \frac{m}{w} + 0.0012$$

auf Wasser von  $4^\circ$  und luftleeren Raum reduziert ergibt sich zu 1.4723.

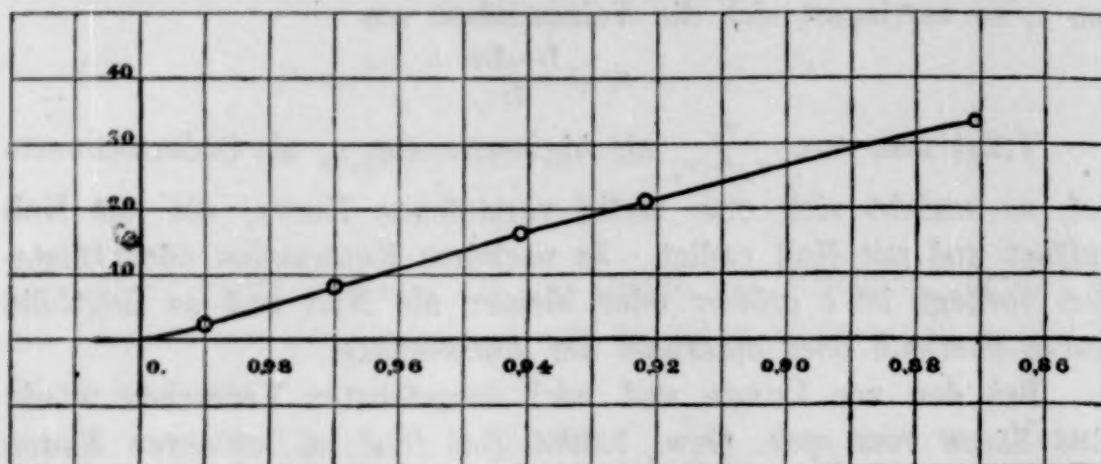
Bezeichnet man mit  $v_1$  und  $d_1$  das Volum und die Dichte des flüssigen Tetroxyds und mit  $v_2$  und  $d_2$  die entsprechenden Werte für Salpetersäure, so ergeben sich obiger Entwicklung gemäß folgende Zahlenwerte:

	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$(d_2 - d_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$Dv$	$D - Dv$	$\frac{D - Dv}{D}$
1.	0.9894	0.0235	1.4958	0.0028	0.00187
2.	0.9702	0.0230	1.4953	0.0121	0.00830
3.	0.9411	0.0223	1.4946	0.0253	0.01665
4.	0.9235	0.0219	1.4942	0.0319	0.02090
5.	0.8712	0.0206	1.4929	0.0516	0.03344

<sup>1</sup> Zeitschr. angew. Chem. (1892) Heft 1.

<sup>2</sup> Lieb. Ann. 245, 96.

Die Werte  $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$  und  $\frac{D-Dv}{D}$  als Abscissenwerte beziehungsweise Ordinatenwerte benutzt ergeben folgende Kurve.



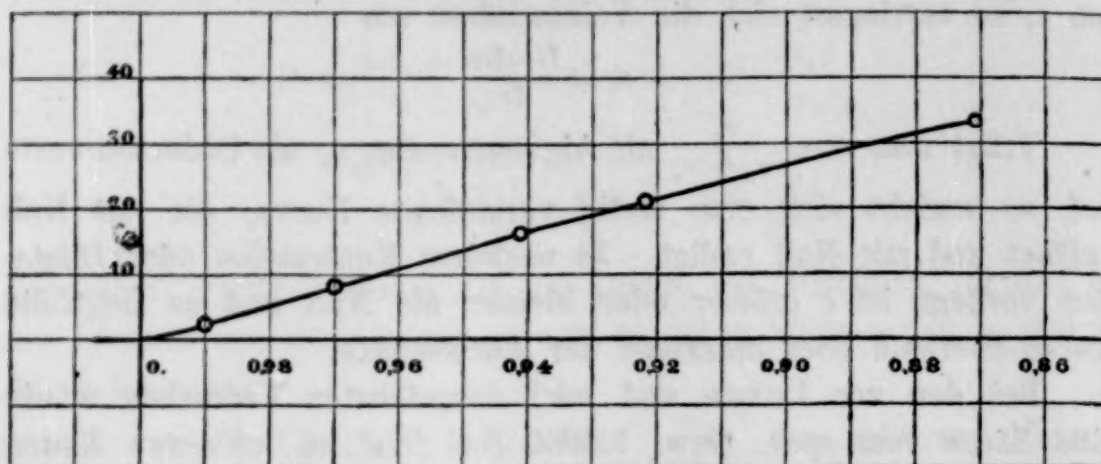
Der Vergleich der beachteten Kontraktionen mit solchen anderer Flüssigkeitsgemische lehrt, daß dieselbe eine sehr beträchtliche ist. Man könnte im ersten Augenblick geneigt sein, diese Volumänderung als Folge einer chemischen Reaktion zwischen flüssigem Tetroxyd und dem Wasser einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4960 anzusehen. Indessen lehrten andere Versuche,<sup>1</sup> daß die Kontraktion um so stärker ist, je höher konzentriert die Salpetersäure ist. Während beispielsweise die Erhöhung des spezifischen Gewichtes durch 1%  $N_2O_4$  bei einer Säure, die 5.82%  $N_2O_4$  und einen Gesamtsäuregehalt von 94.55%  $HNO_3$  aufweist, — 0.00658 beträgt, ist die Erhöhung bei einer gefärbten Säure, die 5.50%  $N_2O_4$  und 96.53% Gesamtsäure enthält — 0.00674 pro 1%  $M_2O_4$ ; bei einer Säure, die 12.70%  $N_2O_4$  und 97.77%  $HNO_3$  enthält, ist die Erhöhung pro 1%  $N_2O_4$  = 0.00654, und bei einer Säure, enthaltend 12.32%  $N_2O_4$  und 103.92% Gesamtsäure 0.00700.

Auf Grund dieser Zunahme der Erhöhung des spezifischen Gewichtes ist man wohl berechtigt anzunehmen, daß beim Mischen von 100%  $HNO_3$  (wenn man solche darstellen könnte) und flüssigem Stickstofftetroxyd die Kontraktion noch bedeutender wird.

Es ist bekannt, daß chemische Vorgänge immer von Volumänderungen begleitet werden und kann daher auch hier der Grund derselben in dem Zustandekommen einer chemischen Reaktion zwischen  $HNO_3$  und  $N_2O_4$  gesucht werden. Von einer physikalischen Ursache, wie z. B. von elektrolytischen Dissoziationerscheinungen,

<sup>1</sup> Zeitschr. angew. Chem. (1892) 330.

Die Werte  $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$  und  $\frac{D-Dv}{D}$  als Abscissenwerte beziehungsweise Ordinatenwerte benutzt ergeben folgende Kurve.



Der Vergleich der beachteten Kontraktionen mit solchen anderer Flüssigkeitsgemische lehrt, daß dieselbe eine sehr beträchtliche ist. Man könnte im ersten Augenblick geneigt sein, diese Volumänderung als Folge einer chemischen Reaktion zwischen flüssigem Tetroxyd und dem Wasser einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4960 anzusehen. Indessen lehrten andere Versuche,<sup>1</sup> daß die Kontraktion um so stärker ist, je höher konzentriert die Salpetersäure ist. Während beispielsweise die Erhöhung des spezifischen Gewichtes durch 1%  $N_2O_4$  bei einer Säure, die 5.82%  $N_2O_4$  und einen Gesamtsäuregehalt von 94.55%  $HNO_3$  aufweist, — 0.00658 beträgt, ist die Erhöhung bei einer gefärbten Säure, die 5.50%  $N_2O_4$  und 96.53% Gesamtsäure enthält — 0.00674 pro 1%  $M_2O_4$ ; bei einer Säure, die 12.70%  $N_2O_4$  und 97.77%  $HNO_3$  enthält, ist die Erhöhung pro 1%  $N_2O_4$  = 0.00654, und bei einer Säure, enthaltend 12.32%  $N_3O_4$  und 103.92% Gesamtsäure 0.00700.

Auf Grund dieser Zunahme der Erhöhung des spezifischen Gewichtes ist man wohl berechtigt anzunehmen, daß beim Mischen von 100%  $HNO_3$  (wenn man solche darstellen könnte) und flüssigem Stickstofftetroxyd die Kontraktion noch bedeutender wird.

Es ist bekannt, daß chemische Vorgänge immer von Volumänderungen begleitet werden und kann daher auch hier der Grund derselben in dem Zustandekommen einer chemischen Reaktion zwischen  $HNO_3$  und  $N_2O_4$  gesucht werden. Von einer physikalischen Ursache, wie z. B. von elektrolytischen Dissoziationerscheinungen,

<sup>1</sup> Zeitschr. angew. Chem. (1892) 330.

wie sie bei den Schwefelsäurelösungen mit Recht angenommen werden können, kann in diesem Falle kaum die Rede sein, wenn man die jetzt zu beschreibenden spektroskopischen Versuche von GERNEZ mit berücksichtigt. GERNEZ<sup>1</sup> bemerkte, daß die Lösungen von Stickstofftetroxyd in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol dasselbe Absorptionsspektrum besitzen wie der Untersalpetersäuredampf. Eine Lösung hingegen des  $N_2O_4$  in konzentrierter Salpetersäure zeigt dieses Spektrum nicht. Besonders interessant ist der Umstand, daß beim Behandeln einer roten Salpetersäure mit Schwefelkohlenstoff, man derselben das  $N_2O_4$  entziehen kann und diese Auflösung zeigt dann die charakteristischen Absorptionslinien. GERNEZ zieht daraus den Schluß, daß  $N_2O_4$  nicht frei in der roten Salpetersäure vorhanden ist, sondern mit der  $HNO_3$  eine chemische Verbindung bildet, die sich naturgemäÙ zu durchfallendem Lichte anders verhält als das reine Stickstoffperoxyd allein oder dessen Lösungen in organischen, indifferenten Körpern. Wie sehr labil eine solche Verbindung sein muß, folgt daraus, daß sie schon zersetzt wird im Falle ein Lösungsmittel für eines seiner Spaltungsprodukte vorhanden ist.

Schließlich sei es mir gestattet Herrn Professor Dr. G. LUNGE für seine stete lebenswürdige und freundliche Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

---

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 74, 465.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

wie sie bei den Schwefelsäurelösungen mit Recht angenommen werden können, kann in diesem Falle kaum die Rede sein, wenn man die jetzt zu beschreibenden spektroskopischen Versuche von GERNEZ mit berücksichtigt. GERNEZ<sup>1</sup> bemerkte, daß die Lösungen von Stickstofftetroxyd in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol dasselbe Absorptionsspektrum besitzen wie der Untersalpetersäuredampf. Eine Lösung hingegen des  $N_2O_4$  in konzentrierter Salpetersäure zeigt dieses Spektrum nicht. Besonders interessant ist der Umstand, daß beim Behandeln einer roten Salpetersäure mit Schwefelkohlenstoff, man derselben das  $N_2O_4$  entziehen kann und diese Auflösung zeigt dann die charakteristischen Absorptionslinien. GERNEZ zieht daraus den Schluß, daß  $N_2O_4$  nicht frei in der roten Salpetersäure vorhanden ist, sondern mit der  $HNO_3$  eine chemische Verbindung bildet, die sich naturgemäÙ zu durchfallendem Lichte anders verhält als das reine Stickstoffperoxyd allein oder dessen Lösungen in organischen, indifferenten Körpern. Wie sehr labil eine solche Verbindung sein muß, folgt daraus, daß sie schon zersetzt wird im Falle ein Lösungsmittel für eines seiner Spaltungsprodukte vorhanden ist.

Schließlich sei es mir gestattet Herrn Professor Dr. G. LUNGE für seine stete lebenswürdige und freundliche Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

---

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 74, 465.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

## Referate.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

**Über die chemischen Arbeiten Faradays in Beziehung zur modernen Wissenschaft,** von DEWAR. (*Chem. News.* 65, 160.)

F. W. Schmidt.

**Über ein allgemeines für Gase und Flüssigkeiten gültiges Gesetz,** von J. A. WANKLYN. (*Chem. News.* 65, 122.)

Verfasser weist nach, daß „das Volumen einer Mischung gleich ist der Summe der Volumina der einzelnen Bestandteile“.

F. W. Schmidt.

**Über die Dichte von Schwefelsäurelösungen,** von G. LUNGE. (*Chem. News* 65, 13.)

LUNGE hält seine Bemerkungen über die relative Genauigkeit der spezifischen Gewichtsbestimmungen PICKERINGS diesem gegenüber aufrecht.

F. W. Schmidt.

**Über die Reaktionsgeschwindigkeit in Mischungen isohydrischer und nichtisohydrischer Lösungen von Säuren,** von B. MOORE (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 327—329.)

Die Arbeit liefert auf dem Wege der Methylacetats-Katalyse den experimentellen Beweis für die Richtigkeit des von ARRHENIUS aus der elektrischen Leitfähigkeit gefolgerten Satzes, daß durch Vermischung isohydrischer Säurelösungen die Konzentration der Wasserstoffionen nicht verändert wird, daß aber bei der Mischung zweier nicht isohydrischer Lösungen die Gegenwart einer jeden Säure den Dissoziationsgrad der anderen beeinflusst.

Hofmann.

**Über das Gleichgewicht chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck,** von H. LE CHATELIER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 335—338.)

Verfasser untersucht den Fall, wo ein fester Körper in Berührung mit einem Fluidum (Flüssigkeit oder Dampf) auf einen anderen Druck komprimiert wird. Er verwirklicht diese Bedingungen, indem er in einem Cylinder mittelst eines nicht dicht schließenden Kolbens einen festen Körper in Stücken, deren Zwischenräume von einer beweglichen Flüssigkeit erfüllt sind, zusammenpreßt, so daß die Flüssigkeit aus dem Cylinder treten kann, ohne sich zusammendrücken zu lassen. Auf diesem Wege gelangt er zur Erklärung des Zusammenbackens der aus pulverförmigen Niederschlägen gebildeten Gesteine, wie des Marmors, des Quarzsandsteines und des Gletschereises.

Hofmann.

**Einiges über die labilen Gleichgewichtszustände bei Gemengen zweier Stoffe unterhalb der Schmelztemperatur beider,** von Ad. BLÜMCKE. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 323—326.)

Anschließend an seine frühere Publikation (*Zeitschr. physik. Chem.* 8, 563) stellt der Verfasser labile Gleichgewichtszustände auch bei Gemengen von zwei Stoffen fest, z. B. von unterschwefligsaurem Natron und Kalisalpeter, essigsaurem Natron und Kalisalpeter, unterschwefligsaurem Natron und essigsaurem Natron in übersättigter wässriger Lösung.

Hofmann.

## Referate.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

**Über die chemischen Arbeiten Faradays in Beziehung zur modernen Wissenschaft,** von DEWAR. (*Chem. News.* 65, 160.)

F. W. Schmidt.

**Über ein allgemeines für Gase und Flüssigkeiten gültiges Gesetz,** von J. A. WANKLYN. (*Chem. News.* 65, 122.)

Verfasser weist nach, daß „das Volumen einer Mischung gleich ist der Summe der Volumina der einzelnen Bestandteile“.

F. W. Schmidt.

**Über die Dichte von Schwefelsäurelösungen,** von G. LUNGE. (*Chem. News* 65, 13.)

LUNGE hält seine Bemerkungen über die relative Genauigkeit der spezifischen Gewichtsbestimmungen PICKERINGS diesem gegenüber aufrecht.

F. W. Schmidt.

**Über die Reaktionsgeschwindigkeit in Mischungen isohydrischer und nichtisohydrischer Lösungen von Säuren,** von B. MOORE (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 327—329.)

Die Arbeit liefert auf dem Wege der Methylacetats-Katalyse den experimentellen Beweis für die Richtigkeit des von ARRHENIUS aus der elektrischen Leitfähigkeit gefolgerten Satzes, daß durch Vermischung isohydrischer Säurelösungen die Konzentration der Wasserstoffionen nicht verändert wird, daß aber bei der Mischung zweier nicht isohydrischer Lösungen die Gegenwart einer jeden Säure den Dissoziationsgrad der anderen beeinflusst.

Hofmann.

**Über das Gleichgewicht chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck,** von H. LE CHATELIER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 335—338.)

Verfasser untersucht den Fall, wo ein fester Körper in Berührung mit einem Fluidum (Flüssigkeit oder Dampf) auf einen anderen Druck komprimiert wird. Er verwirklicht diese Bedingungen, indem er in einem Cylinder mittelst eines nicht dicht schließenden Kolbens einen festen Körper in Stücken, deren Zwischenräume von einer beweglichen Flüssigkeit erfüllt sind, zusammenpreßt, so daß die Flüssigkeit aus dem Cylinder treten kann, ohne sich zusammendrücken zu lassen. Auf diesem Wege gelangt er zur Erklärung des Zusammenbackens der aus pulverförmigen Niederschlägen gebildeten Gesteine, wie des Marmors, des Quarzsandsteines und des Gletschereises.

Hofmann.

**Einiges über die labilen Gleichgewichtszustände bei Gemengen zweier Stoffe unterhalb der Schmelztemperatur beider,** von Ad. BLÜMCKE. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 323—326.)

Anschließend an seine frühere Publikation (*Zeitschr. physik. Chem.* 8, 563) stellt der Verfasser labile Gleichgewichtszustände auch bei Gemengen von zwei Stoffen fest, z. B. von unterschwefligsaurem Natron und Kalisalpeter, essigsaurem Natron und Kalisalpeter, unterschwefligsaurem Natron und essigsaurem Natron in übersättigter wässriger Lösung.

Hofmann.

**Einwirkung der Metalle auf in organischen Flüssigkeiten gelöste Salze,** von M. RAOUL VARET (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 172—174.)

Die Arbeit hat den Zweck, den großen Einfluss hervorzuheben, welchen die Natur des Lösungsmittels bei der Einwirkung von Metallen auf Salze spielt. Speziell wird das Verhalten von Aluminium gegen Quecksilbercyanid untersucht und konstatiert, daß die Reaktion verschieden verläuft, je nachdem ob man Wasser, schwach ammoniakalischen absoluten Alkohol oder Pyridin als Lösungsmittel verwendet. Analoge Resultate ergeben sich bei der Einwirkung von Nickel und Eisen auf Quecksilberchlorid.

Hofmann.

**Über die Fernwirkungen wässriger Lösungen auf Wasserdunst,** von M. W. BEYERINCK. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 264—266.)

Die hier mitgeteilte Beobachtung läßt sich nicht im Auszug wiedergeben.

Hofmann.

**Über die Gültigkeit des Beweises von Herrn Planck für das van't Hoff'sche Gesetz,** von SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 330—334.)

Anschließend an einen Vortrag, welchen Herr PLANCK in der 64. Naturforscherversammlung zu Halle gehalten, diskutiert der Verfasser die Prioritätsfrage in betreff der Dissoziationstheorie, alsdann die Zuverlässigkeit des PLANCK'schen Beweises für das VAN'T HOFF'sche Gesetz. Er spricht schließlich die Hoffnung aus, daß die noch etwas mangelhaften Prämissen dieses interessanten Beweises sich in der Zukunft als exakt werden beweisen lassen.

Hofmann.

**Notiz zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse,** von MAX PLANCK. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 347—348.)

Verfasser erklärt die Behauptung WIEDEBURGS, daß sich in die von NERNST begründete und von ihm weiter entwickelte Theorie der Hydrodiffusion ein Fehler eingeschlichen habe (cf. *diese Zeitschr.* 9, 143) als irrig.

Hofmann.

**Osmotischer Druck und Elektrolyse; Konstitution der Salzlösungen,** von MAX REYCHLER. (*Mon. scient.* [4], 6, 161.)

F. W. Schmidt.

**Untersuchungen über die Dissoziation von Salzhydraten und analogen Verbindungen,** von H. LESCOEUR. Fünfte Mitteilung. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 423—432; vergl. *ibid.* 16, 378; 19, 35 und 533; 21, 511.)

Die Untersuchung ergibt, daß Kalium- und Natriumbikarbonat sich ungefähr bei 100° zersetzen und dabei den Dissociationsgesetzen Folge leisten. Ebenso verhält sich das  $\frac{4}{3}$ saure Natriumkarbonat bei der Dissoziation wie eine wohldefinierte chemische Verbindung. Dagegen ließe sich für die Existenz der sog. Sesquikarbonate ein Anhaltspunkt nicht gewinnen; wenn dieselben wirklich existieren, so bilden sie sich jedenfalls nicht bei der gemäßigten Dissoziation der Bikarbonate.

Rich. Meyer.

**Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen,** von SPENCER UMPREVILLE PICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1099—1107; ferner 25, 1314—1324.)

**Kryoskopische Mitteilungen,** von J. TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1242—1243.)

Moraht.

**Berichtigung zu meiner Berechnung der Dissoziationswärme der Elektrolyte,** von SVANTE ARRHENIUS (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 339—342.)

Verfasser berichtigt den Fehler, der ihm bei obiger Berechnung (*Zeitschr. physik. Chem.* 4, 349) untergelaufen war, indem er aus der seiner Deduktion zu Grunde liegenden Gleichung

**Einwirkung der Metalle auf in organischen Flüssigkeiten gelöste Salze,** von M. RAOUL VARET (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 172—174.)

Die Arbeit hat den Zweck, den großen Einfluss hervorzuheben, welchen die Natur des Lösungsmittels bei der Einwirkung von Metallen auf Salze spielt. Speziell wird das Verhalten von Aluminium gegen Quecksilbercyanid untersucht und konstatiert, daß die Reaktion verschieden verläuft, je nachdem ob man Wasser, schwach ammoniakalischen absoluten Alkohol oder Pyridin als Lösungsmittel verwendet. Analoge Resultate ergeben sich bei der Einwirkung von Nickel und Eisen auf Quecksilberchlorid.

Hofmann.

**Über die Fernwirkungen wässriger Lösungen auf Wasserdunst,** von M. W. BEYERINCK. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 264—266.)

Die hier mitgeteilte Beobachtung läßt sich nicht im Auszug wiedergeben.

Hofmann.

**Über die Gültigkeit des Beweises von Herrn Planck für das van't Hoff'sche Gesetz,** von SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 330—334.)

Anschließend an einen Vortrag, welchen Herr PLANCK in der 64. Naturforscherversammlung zu Halle gehalten, diskutiert der Verfasser die Prioritätsfrage in betreff der Dissoziationstheorie, alsdann die Zuverlässigkeit des PLANCK'schen Beweises für das VAN'T HOFF'sche Gesetz. Er spricht schließlich die Hoffnung aus, daß die noch etwas mangelhaften Prämissen dieses interessanten Beweises sich in der Zukunft als exakt werden beweisen lassen.

Hofmann.

**Notiz zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse,** von MAX PLANCK. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 347—348.)

Verfasser erklärt die Behauptung WIEDEBURGS, daß sich in die von NERNST begründete und von ihm weiter entwickelte Theorie der Hydrodiffusion ein Fehler eingeschlichen habe (cf. *diese Zeitschr.* 9, 143) als irrig.

Hofmann.

**Osmotischer Druck und Elektrolyse; Konstitution der Salzlösungen,** von MAX REYCHLER. (*Mon. scient.* [4], 6, 161.)

F. W. Schmidt.

**Untersuchungen über die Dissoziation von Salzhydraten und analogen Verbindungen,** von H. LESCOEUR. Fünfte Mitteilung. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 423—432; vergl. *ibid.* 16, 378; 19, 35 und 533; 21, 511.)

Die Untersuchung ergibt, daß Kalium- und Natriumbikarbonat sich ungefähr bei 100° zersetzen und dabei den Dissociationsgesetzen Folge leisten. Ebenso verhält sich das  $\frac{4}{3}$ saure Natriumkarbonat bei der Dissoziation wie eine wohldefinierte chemische Verbindung. Dagegen ließe sich für die Existenz der sog. Sesquikarbonate ein Anhaltspunkt nicht gewinnen; wenn dieselben wirklich existieren, so bilden sie sich jedenfalls nicht bei der gemäßigten Dissoziation der Bikarbonate.

Rich. Meyer.

**Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen,** von SPENCER UMPREVILLE PICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1099—1107; ferner 25, 1314—1324.)

**Kryoskopische Mitteilungen,** von J. TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1242—1243.)

Moraht.

**Berichtigung zu meiner Berechnung der Dissoziationswärme der Elektrolyte,** von SVANTE ARRHENIUS (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 339—342.)

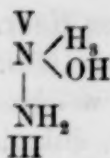
Verfasser berichtigt den Fehler, der ihm bei obiger Berechnung (*Zeitschr. physik. Chem.* 4, 349) untergelaufen war, indem er aus der seiner Deduktion zu Grunde liegenden Gleichung

$$\frac{d \log_e \frac{P_1 P_2}{P}}{dt} = \frac{AW}{RT_s}$$

die gesuchten Größen unter der Annahme berechnet, daß das Volumen, aber nicht der osmotische Druck, konstant bleibt. *Hofmann.*

**Thermochemie des Hydrazins, nebst einer Bemerkung über die Molekularrefraktion einiger Stickstoffverbindungen,** von ROBERT BACH. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 241—263.)

Verfasser bestimmt die thermochemischen Konstanten einiger Hydrazinsalze, sowie des Hydrazinhydrates und des Stickstoffammoniums. Er gelangt dabei zu dem Schlusse, daß das Hydrazin in Lösung grösstenteils sich wie eine einsäurige Basis verhält. Ferner folgert er aus der positiven Bildungswärme des Hydrazins für dessen Hydrat die Konstitution



*Hofmann.*

**Über die Bestimmung der Molekularrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben,** von F. SCHÜTT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 349—377.) *Hofmann.*

## Anorganische Chemie.

**Beziehungen zwischen den Atomgewichten,** von H. ADKINS. (*Chem. News.* 65, 123.) *F. W. Schmidt.*

**Eine tabellarische Zusammenstellung der periodischen Beziehungen der Elemente,** von BASSETT. (*Chem. News.* 65, 3, 19.)

Es sei hiermit auf das Original hingewiesen. *F. W. Schmidt.*

**Die Linienspectra der chemischen Elemente und das Mendelejewsche System,** von H. KAYSER. (*Chem. Ztg.* 16, 533.)

Verfasser wies nach, daß die Schwingungsdifferenz der Spektrallinien analoger Elemente wie Li, Na, K, Rb, Cs—Cu, Ag, Au—Mg, Ca, Sr—Zn, Cd, Hg ungefähr proportional dem Quadrate des Atomgewichtes ist. *F. W. Schmidt.*

**Über die Eigenschaften des amorphen Bors,** von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 617—622.)

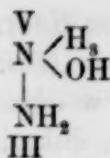
Das früher gewonnene (*Diese Zeitschr.* 1, 329. Ref. und *Compt. rend.* 114, 392) kastanienbraune, amorphe Bor, (sp. G. 2.45) entzündet sich an der Luft bei 700°, verbrennt in Sauerstoff mit intensivstem Licht und verbindet sich mit Schwefel bei 610° zu wasserzersetzlichem Schwefelbor, während Selen bei höherer Temperatur, Tellur gar nicht einwirkt. Mit Chlor verbindet es sich unter heftiger Lichtentwicklung bei 410°, mit Brom gegen 700°, mit Jod bei 1200° noch nicht. Stickstoff nimmt es bei 900° nur spurenweise auf, schneller bei 1230°, während Phosphor, Arsen und Antimon bei 750° nicht einwirken. Im Bogenlicht liefert es Kohlenstoffbor; mit Alkalimetallen verbindet es sich nicht, wohl aber mit Mg, Fe und Al bei hoher Temperatur, leichter mit Ag und Pt. Sauerstoffsäuren werden leicht reduziert; Schwefelsäure liefert SO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 800° Phosphor, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$\frac{d \log_e \frac{P_1 P_2}{P}}{dt} = \frac{AW}{RT_s}$$

die gesuchten Größen unter der Annahme berechnet, daß das Volumen, aber nicht der osmotische Druck, konstant bleibt. *Hofmann.*

**Thermochemie des Hydrazins, nebst einer Bemerkung über die Molekularrefraktion einiger Stickstoffverbindungen,** von ROBERT BACH. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 241—263.)

Verfasser bestimmt die thermochemischen Konstanten einiger Hydrazinsalze, sowie des Hydrazinhydrates und des Stickstoffammoniums. Er gelangt dabei zu dem Schlusse, daß das Hydrazin in Lösung grösstenteils sich wie eine einsäurige Basis verhält. Ferner folgert er aus der positiven Bildungswärme des Hydrazins für dessen Hydrat die Konstitution



*Hofmann.*

**Über die Bestimmung der Molekularrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben,** von F. SCHÜTT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 349—377.) *Hofmann.*

## Anorganische Chemie.

**Beziehungen zwischen den Atomgewichten,** von H. ADKINS. (*Chem. News.* 65, 123.) *F. W. Schmidt.*

**Eine tabellarische Zusammenstellung der periodischen Beziehungen der Elemente,** von BASSETT. (*Chem. News.* 65, 3, 19.)

Es sei hiermit auf das Original hingewiesen. *F. W. Schmidt.*

**Die Linienspectra der chemischen Elemente und das Mendelejewsche System,** von H. KAYSER. (*Chem. Ztg.* 16, 533.)

Verfasser wies nach, daß die Schwingungsdifferenz der Spektrallinien analoger Elemente wie Li, Na, K, Rb, Cs—Cu, Ag, Au—Mg, Ca, Sr—Zn, Cd, Hg ungefähr proportional dem Quadrate des Atomgewichtes ist. *F. W. Schmidt.*

**Über die Eigenschaften des amorphen Bors,** von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 617—622.)

Das früher gewonnene (*Diese Zeitschr.* 1, 329. Ref. und *Compt. rend.* 114, 392) kastanienbraune, amorphe Bor, (sp. G. 2.45) entzündet sich an der Luft bei 700°, verbrennt in Sauerstoff mit intensivstem Licht und verbindet sich mit Schwefel bei 610° zu wasserzersetzlichem Schwefelbor, während Selen bei höherer Temperatur, Tellur gar nicht einwirkt. Mit Chlor verbindet es sich unter heftiger Lichtentwicklung bei 410°, mit Brom gegen 700°, mit Jod bei 1200° noch nicht. Stickstoff nimmt es bei 900° nur spurenweise auf, schneller bei 1230°, während Phosphor, Arsen und Antimon bei 750° nicht einwirken. Im Bogenlicht liefert es Kohlenstoffbor; mit Alkalimetallen verbindet es sich nicht, wohl aber mit Mg, Fe und Al bei hoher Temperatur, leichter mit Ag und Pt. Sauerstoffsäuren werden leicht reduziert; Schwefelsäure liefert SO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 800° Phosphor, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

und  $\text{As}_2\text{O}_3$  bei dunkler Rotglut As,  $\text{HJO}_3$  giebt J und Chlorsäure chlorige Säure. Wasserstoffsäuren reagieren schwerer:  $\text{HFl}$  erst bei dunkler Rotglut,  $\text{HCl}$  bei heller Glut und  $\text{HJ}$  garnicht.  $\text{SO}_2$ -Gas wird bei Rotglut zu Schwefel reduziert, Wasserdampf bei Glühhitze zu H, CO bei  $1200^\circ$  zu C und  $\text{SiO}_2$  zu Si. Überhaupt reduziert Bor stärker als Kohle:  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  werden unter Weissglühen reduziert, ebenso  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CoO}$ , während  $\text{PbO}_2$  beim Verreiben mit Bor explodiert. Die Erdalkalien reagieren nicht, während schmelzendes Ätzkali mit Bor Wasserstoff entwickelt. Mit Schwefel und Salpeter liefert das Bor ein explosives Pulver, auf schmelzendem Kaliumchlorat verbrennt es mit blendendem Licht. Auf Alkali- und Erdalkalichloride wirkt es nicht ein, wohl aber auf viele Fluoride. Kalomel, sowie Arsenite, Arsenate und Chromate werden reduziert, ebenso Kalium- und Natriumsulfat zu Sulfid. Kohlensaures Natron wird bei dunkler Rotglut unter Glühen reduziert, kohlensaures Kali erst bei höherer Temperatur und die Karbonate von Ca und Ba gar nicht. Schon in der Kälte reduziert das Bor Chamäleon, sowie  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{AgNO}_3$ ; auch Palladium- und Platinchlorid werden reduziert, letzteres erst in der Wärme. *Moraht.*

**Über Allotropie des amorphen Kohlenstoffs**, von W. LUZI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1378—1385.)

Der amorphe Graphitit von Wunsiedel, sowie von Storgard in Finnland ist nicht identisch mit dem gewöhnlichen amorphen Kohlenstoff, sondern mit dem elektrischen und sibirischen Graphitit, denn er hat, wie diese, das spez. Gew. 2.21—2.26 und wird durch chlorsaures Kali und rauchende Salpetersäure zu Graphititoxyd oxydiert. *Moraht.*

**Über Ammoniakverbindungen mit Borbromid und Borjodid**, von A. BESSON. (*Compt. rend.* 114, 542—544.)

Eine auf  $0^\circ$  abgekühlte Lösung von Brobromid in Tetrachlorkohlenstoff scheidet bei Einwirkung von trockenem Ammoniak einen weissen Körper  $\text{BBr}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  ab, welcher bei  $10^\circ$  auf 1 Mol.  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{NH}_3$  absorbiert. In trockenem Wasserstoff zersetzt er sich bei  $150^\circ$  zu Borstickstoff und Bromammon; durch Wasser und Alkalien wird er zersetzt. Ebenso liefert Borjodid einen weissen, amorphen Körper  $\text{BJ}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ , der durch Licht, Wärme, sowie durch Wasser zersetzt wird. Er absorbiert Ammoniak unter Bildung der unbeständigen Verbindung  $\text{BJ}_3 \cdot 15\text{NH}_3$ ;  $\text{BJ}_3$  liefert auch mit gasförmigem Phosphorwasserstoff eine krystallisierte Verbindung. *Moraht.*

**Über die Explosion von Flaschen, die zur Aufbewahrung von Natrium dienen**, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News.* 65, 75.) *F. W. Schmidt.*

**Die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit**, von W. FEIT und K. KUBIERSCHKY. (*Chem. Ztg.* 16, 335.)

In Ergänzung zum Ref. *diese Zeitschr.* 1, 329 sei mitgeteilt, dafs nach FEIT und KUBIERSCHKY der bei der Aufarbeitung Stafsfurter Kaliumsalze sich bildende sog. „künstliche Carnallit“ das geeignetste Material zur Gewinnung von Rubidium und Cäsiumverbindungen ist. Zur Kontrolle stellten sie Rubidium-Carnallit,  $\text{RbCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dar, welcher aus der gemischten, konzentrierten Lösung seiner Bestandteile leicht in grossen rhombischen Säulen krystallisiert. In seinem chemischen Verhalten unterscheidet sich der Rubidium-Carnallit von der Kaliumverbindung dadurch, dafs er sich unzersetzt umkrystallisieren läfst, während wenig kaltes Wasser den Kalium-Carnallit zersetzt. *F. W. Schmidt.*

und  $\text{As}_2\text{O}_3$  bei dunkler Rotglut  $\text{As}$ ,  $\text{HJO}_3$  giebt  $\text{J}$  und Chlorsäure chlorige Säure. Wasserstoffsäuren reagieren schwerer:  $\text{HFl}$  erst bei dunkler Rotglut,  $\text{HCl}$  bei heller Glut und  $\text{HJ}$  garnicht.  $\text{SO}_2$ -Gas wird bei Rotglut zu Schwefel reduziert, Wasserdampf bei Glühhitze zu  $\text{H}$ ,  $\text{CO}$  bei  $1200^\circ$  zu  $\text{C}$  und  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Si}$ . Überhaupt reduziert Bor stärker als Kohle:  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  werden unter Weissglühen reduziert, ebenso  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CoO}$ , während  $\text{PbO}_2$  beim Verreiben mit Bor explodiert. Die Erdalkalien reagieren nicht, während schmelzendes Ätzkali mit Bor Wasserstoff entwickelt. Mit Schwefel und Salpeter liefert das Bor ein explosives Pulver, auf schmelzendem Kaliumchlorat verbrennt es mit blendendem Licht. Auf Alkali- und Erdalkalichloride wirkt es nicht ein, wohl aber auf viele Fluoride. Kalomel, sowie Arsenite, Arsenate und Chromate werden reduziert, ebenso Kalium- und Natriumsulfat zu Sulfid. Kohlensaures Natron wird bei dunkler Rotglut unter Glühen reduziert, kohlensaures Kali erst bei höherer Temperatur und die Karbonate von  $\text{Ca}$  und  $\text{Ba}$  gar nicht. Schon in der Kälte reduziert das Bor Chamäleon, sowie  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{AgNO}_3$ ; auch Palladium- und Platinchlorid werden reduziert, letzteres erst in der Wärme. *Moraht.*

**Über Allotropie des amorphen Kohlenstoffs**, von W. LUZI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1378—1385.)

Der amorphe Graphitit von Wunsiedel, sowie von Storgard in Finnland ist nicht identisch mit dem gewöhnlichen amorphen Kohlenstoff, sondern mit dem elektrischen und sibirischen Graphitit, denn er hat, wie diese, das spez. Gew. 2.21—2.26 und wird durch chlorsaures Kali und rauchende Salpetersäure zu Graphititoxyd oxydiert. *Moraht.*

**Über Ammoniakverbindungen mit Borbromid und Borjodid**, von A. BESSON. (*Compt. rend.* 114, 542—544.)

Eine auf  $0^\circ$  abgekühlte Lösung von Brobromid in Tetrachlorkohlenstoff scheidet bei Einwirkung von trockenem Ammoniak einen weissen Körper  $\text{BBr}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  ab, welcher bei  $10^\circ$  auf 1 Mol.  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{NH}_3$  absorbiert. In trockenem Wasserstoff zersetzt er sich bei  $150^\circ$  zu Borstickstoff und Bromammon; durch Wasser und Alkalien wird er zersetzt. Ebenso liefert Borjodid einen weissen, amorphen Körper  $\text{BJ}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ , der durch Licht, Wärme, sowie durch Wasser zersetzt wird. Er absorbiert Ammoniak unter Bildung der unbeständigen Verbindung  $\text{BJ}_3 \cdot 15\text{NH}_3$ ;  $\text{BJ}_3$  liefert auch mit gasförmigem Phosphorwasserstoff eine krystallisierte Verbindung. *Moraht.*

**Über die Explosion von Flaschen, die zur Aufbewahrung von Natrium dienen**, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News.* 65, 75.) *F. W. Schmidt.*

**Die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit**, von W. FEIT und K. KUBIERSCHKY. (*Chem. Ztg.* 16, 335.)

In Ergänzung zum Ref. *diese Zeitschr.* 1, 329 sei mitgeteilt, dafs nach FEIT und KUBIERSCHKY der bei der Aufarbeitung Stafsfurter Kaliumsalze sich bildende sog. „künstliche Carnallit“ das geeignetste Material zur Gewinnung von Rubidium und Cäsiumverbindungen ist. Zur Kontrolle stellten sie Rubidium-Carnallit,  $\text{RbCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dar, welcher aus der gemischten, konzentrierten Lösung seiner Bestandteile leicht in grossen rhombischen Säulen krystallisiert. In seinem chemischen Verhalten unterscheidet sich der Rubidium-Carnallit von der Kaliumverbindung dadurch, dafs er sich unzersetzt umkrystallisieren läfst, während wenig kaltes Wasser den Kalium-Carnallit zersetzt. *F. W. Schmidt.*

**Über die Cyanverbindungen des Magnesiums**, von M. RAOUL VARET. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 170—172.)

Verfasser stellt die beiden Verbindungen:  $\text{MgCy}_2$ ,  $\text{HgCy}_2$ ,  $\text{HgJ}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCy}_2$ ,  $\text{HgCy}_2$ ,  $\text{HgBr}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  dar durch Eintragen von Magnesiumjodid resp. Magnesiumbromid in eine warme gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid. Bei ersterer Verbindung weist er die Unzulässigkeit der Formel  $2\text{HgCy}_2 + \text{MgJ}_2$  nach sowohl durch Aufkochen mit Ammoniumpikrat, wobei Ammoniumisopurpurat sich bildet, als auch durch Fällung von  $\text{CuCy}$  bei der Einwirkung von  $\text{CuSO}_4$ .

Hofmann.

**Über die Löslichkeit des Tri- und Bi-Calciumphosphates in Lösungen der Phosphorsäure**, von M. H. CAUSSE. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 165—169.)

Siehe diese Zeitschr. 1, 330.

Hofmann.

**Über H. E. Davies' aus essigsaurer Lösung ausgeschiedenen phosphorsauren Kalk**, von K. KRAUT. (*Chem. Ztg.* 16, 1.)

Verfasser weist darauf hin, daß DAVIES' Methode eine altbekannte Darstellungsweise von 4fach gewässertem,  $\frac{2}{3}$  gesättigtem, orthophosphorsauerm Kalk,  $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2(\text{CaH} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{PO} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , ist. (Vgl. GMELINS Handbuch II, 1, 371.)

F. W. Schmidt.

**Über Masrium, ein neues Element**, von H. D. RICHMOND und OFF. (*Chem. Ztg.* 16, 568.)

Der neue Körper findet sich in geringer Menge (0.2 Proc.) in einem vorläufig Johnsonit genannten Mineral, das anfangs für Manganalaun gehalten wurde. Dem Sulfat wird die Formel,  $\text{MsSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , zugeschrieben, und der neue Körper füllt vielleicht die Lücke aus, welche dem Elemente der zweiten Gruppe mit dem Atomgewicht 225 zukommt.

F. W. Schmidt.

**Über die spez. Wärme des Aluminiums**, von J. W. RICHARDS. (*Chem. News.* 65, 97.)

Verfasser fand die spez. Wärme des Elementes zu 0.2270, als Mittelwert der Bestimmungen von 0° bis 100°.

F. W. Schmidt.

**Über Aluminiumsulfid**, von H. N. WARREN. (*Chem. News.* 65, 135.)

WARREN erhielt kein Aluminiumsulfid, als er reines, aus Metall dargestelltes Aluminiumoxyd im Schwefelkohlenstoffdampf erhitzte. Zur Darstellung empfiehlt er, Aluminium bei Rotglut der Einwirkung von Schwefeldampf zu unterwerfen.

F. W. Schmidt.

**Beitrag zur Kenntnis des Titans**, von L. LÉVY. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 433—519.)

Die Resultate der sehr umfangreichen Untersuchung, welche sich an frühere Publikationen anschließt, können hier nur angedeutet werden: Die Versuche, reines krystallisiertes Titan darzustellen, waren nicht erfolgreich, doch wurden durch Einwirkung von Metallen auf Titanchlorid Krystalle erhalten, welche nur sehr wenig Silicium enthielten. Es wird eine Legierung von Titan und Aluminium von der Form  $\text{TiAl}_4$  und eine Doppelverbindung  $9\text{TiAl}_4 + \text{SiAl}_4$  beschrieben. Die Titansäure und ihre Derivate werden einer erneuten Untersuchung unterzogen und folgende Zinktitanate dargestellt:  $3\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ ;  $5\text{TiO}_2 \cdot 4\text{ZnO}$ ;  $2\text{TiO}_2 \cdot 3\text{ZnO}$ ;  $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ ;  $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ . Violettes Titantrichlorid wird erhalten durch Einwirkung von Titanchlorür auf Quecksilberäthyl. Neben dem Titanphenyl werden folgende Phenolate des Titans beschrieben: das des Phenols, Cresols, Thymols, der Naphtole, der Pikrinsäure und der Salicylsäure. Schließlich wird der qualitative

**Über die Cyanverbindungen des Magnesiums**, von M. RAOUL VARET. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 170—172.)

Verfasser stellt die beiden Verbindungen:  $\text{MgCy}_2, \text{HgCy}_2, \text{HgJ}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCy}_2, \text{HgCy}_2, \text{HgBr}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  dar durch Eintragen von Magnesiumjodid resp. Magnesiumbromid in eine warme gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid. Bei ersterer Verbindung weist er die Unzulässigkeit der Formel  $2\text{HgCy}_2 + \text{MgJ}_2$  nach sowohl durch Aufkochen mit Ammoniumpikrat, wobei Ammoniumisopurpurat sich bildet, als auch durch Fällung von  $\text{CuCy}$  bei der Einwirkung von  $\text{CuSO}_4$ .

Hofmann.

**Über die Löslichkeit des Tri- und Bi-Calciumphosphates in Lösungen der Phosphorsäure**, von M. H. CAUSSE. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 165—169.)

Siehe diese Zeitschr. 1, 330.

Hofmann.

**Über H. E. Davies' aus essigsaurer Lösung ausgeschiedenen phosphorsauren Kalk**, von K. KRAUT. (*Chem. Ztg.* 16, 1.)

Verfasser weist darauf hin, daß DAVIES' Methode eine altbekannte Darstellungsweise von 4fach gewässertem,  $\frac{2}{3}$  gesättigtem, orthophosphorsauerm Kalk,  $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2(\text{CaH} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{PO} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , ist. (Vgl. GMELINS Handbuch II, 1, 371.)

F. W. Schmidt.

**Über Masrium, ein neues Element**, von H. D. RICHMOND und OFF. (*Chem. Ztg.* 16, 568.)

Der neue Körper findet sich in geringer Menge (0.2 Proc.) in einem vorläufig Johnsonit genannten Mineral, das anfangs für Manganalaun gehalten wurde. Dem Sulfat wird die Formel,  $\text{MsSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , zugeschrieben, und der neue Körper füllt vielleicht die Lücke aus, welche dem Elemente der zweiten Gruppe mit dem Atomgewicht 225 zukommt.

F. W. Schmidt.

**Über die spez. Wärme des Aluminiums**, von J. W. RICHARDS. (*Chem. News.* 65, 97.)

Verfasser fand die spez. Wärme des Elementes zu 0.2270, als Mittelwert der Bestimmungen von 0° bis 100°.

F. W. Schmidt.

**Über Aluminiumsulfid**, von H. N. WARREN. (*Chem. News.* 65, 135.)

WARREN erhielt kein Aluminiumsulfid, als er reines, aus Metall dargestelltes Aluminiumoxyd im Schwefelkohlenstoffdampf erhitzte. Zur Darstellung empfiehlt er, Aluminium bei Rotglut der Einwirkung von Schwefeldampf zu unterwerfen.

F. W. Schmidt.

**Beitrag zur Kenntnis des Titans**, von L. LÉVY. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 433—519.)

Die Resultate der sehr umfangreichen Untersuchung, welche sich an frühere Publikationen anschließt, können hier nur angedeutet werden: Die Versuche, reines krystallisiertes Titan darzustellen, waren nicht erfolgreich, doch wurden durch Einwirkung von Metallen auf Titanchlorid Krystalle erhalten, welche nur sehr wenig Silicium enthielten. Es wird eine Legierung von Titan und Aluminium von der Form  $\text{TiAl}_4$  und eine Doppelverbindung  $9\text{TiAl}_4 + \text{SiAl}_4$  beschrieben. Die Titansäure und ihre Derivate werden einer erneuten Untersuchung unterzogen und folgende Zinktitanate dargestellt:  $3\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ ;  $5\text{TiO}_2 \cdot 4\text{ZnO}$ ;  $2\text{TiO}_2 \cdot 3\text{ZnO}$ ;  $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ ;  $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ . Violettes Titantrichlorid wird erhalten durch Einwirkung von Titanchlorür auf Quecksilberäthyl. Neben dem Titanphenyl werden folgende Phenolate des Titans beschrieben: das des Phenols, Cresols, Thymols, der Naphtole, der Pikrinsäure und der Salicylsäure. Schließlich wird der qualitative

Nachweis des Titans mittelst Alkaloiden und Phenolen, seine Erkennung bei Gegenwart anderer Verbindungen und seine quantitative Trennung und Bestimmung besprochen. *Rich. Meyer.*

**Über die Verteilung von Titanoxyd auf der Erdoberfläche,** von F. P. DUNNINGTON. (*Chem. News.* 65, 65.) *F. W. Schmidt.*

**Über die Zersetzung von titanhaltigen Mineralien,** von J. JONES. (*Chem. News.* 65, 8.)

JONES verwendet an Stelle von Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure zum Aufschließen von titanhaltigen Mineralien ein Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, mit welchem er das fein gepulverte Mineral in einer Druckflasche auf 200° erhitzt. *F. W. Schmidt.*

**Über eine Legierung von Zinn mit Natrium von bestimmter Zusammensetzung,** von H. BAILEY. (*Chem. News.* 65, 18.)

Die Legierung  $\text{Na}_2\text{Sn}$  entsteht durch Schmelzen beider Metalle unter Luftabschluß. Mit Wasser entwickelt sie Wasserstoff. *F. W. Schmidt.*

**Über ein Tripelsalz der salpetrigen Säure,  $\text{PbCuK}_2(\text{NO}_2)_6$ ,** von VAN LESSEN. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 13.)

Auf Zusatz eines Gemisches von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zu überschüssigem, mit Essigsäure versetztem  $\text{KNO}_2$ , entsteht ein Niederschlag von mikroskopischen Würfeln, welche, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, eine grünlich schwarze Farbe besitzen; der Strich der Krystalle ist braun. Ihr spez. Gew. beträgt 3.345 bei 15°. Die wässrige Lösung hat eine grün gelbliche Farbe und liefert beim Eindunsten braungelbliche, mikroskopische Hexagone. Letztere werden, mit etwas  $\text{KNO}_2$ -Lösung und Essigsäure betupft, wieder in die grünlich schwarzen Würfel verwandelt. Das Salz ist zwischen 110 und 120° noch beständig. *F. W. Schmidt.*

**Über die Occlusion von Wasserstoff durch Blei,** von J. SHIELDS. (*Chem. News.* 65, 195.)

Verfasser weist nach, daß Blei nicht im stande ist, Wasserstoff zu occludieren, und daß damit jene Hypothese hinfällig wird, welche dem durch Blei occludierten Wasserstoff eine wichtige Rolle bei den Sekundär-Batterien zuschreibt. *F. W. Schmidt.*

**Bemerkung über die Leitfähigkeit von Bleisuperoxyd,** von J. SHIELDS. (*Chem. News* 65, 87.)

Nach Verfasser leitet Bleisuperoxyd, und zwar das chemisch ( $\text{PbO}_2$ ), wie auch elektrolytisch ( $\text{PbO}_2\text{H}_2$ ) dargestellte, die Elektrizität ähnlich den Metallen. *F. W. Schmidt.*

**Über die Oxydation von Metallarseniden durch den elektrischen Strom,** von L. K. FRANKEL. (*Chem. News.* 65, 54, 66.) *F. W. Schmidt.*

**Studie über die Ammoniumchromate zum Zwecke der Darstellung von Ammoniumprotoxyd (oder Trihydrazinen n. t. v.),** von M. E. MAUMENÉ. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 174—180.)

Verfasser schließt aus dem Verhalten des Ammoniumbichromates bei höherer Temperatur auf die Bildung von  $\text{H}_2\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{N}$  und  $\text{HN}$ . *Hofmann.*

**Über eine Reihe neuer Verbindungen: Chromschwefelsäure und metallische Chromsulfate,** von A. RECOURA. (*Compt. rend.* 114, 477—479.)

Das früher beschriebene grüne Chromsulfat liefert mit Schwefelsäure und Sulfaten Verbindungen von der Formel  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ,

Nachweis des Titans mittelst Alkaloiden und Phenolen, seine Erkennung bei Gegenwart anderer Verbindungen und seine quantitative Trennung und Bestimmung besprochen. *Rich. Meyer.*

**Über die Verteilung von Titanoxyd auf der Erdoberfläche,** von F. P. DUNNINGTON. (*Chem. News.* 65, 65.) *F. W. Schmidt.*

**Über die Zersetzung von titanhaltigen Mineralien,** von J. JONES. (*Chem. News.* 65, 8.)

JONES verwendet an Stelle von Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure zum Aufschließen von titanhaltigen Mineralien ein Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, mit welchem er das fein gepulverte Mineral in einer Druckflasche auf 200° erhitzt. *F. W. Schmidt.*

**Über eine Legierung von Zinn mit Natrium von bestimmter Zusammensetzung,** von H. BAILEY. (*Chem. News.* 65, 18.)

Die Legierung  $\text{Na}_2\text{Sn}$  entsteht durch Schmelzen beider Metalle unter Luftabschluß. Mit Wasser entwickelt sie Wasserstoff. *F. W. Schmidt.*

**Über ein Tripelsalz der salpetrigen Säure,  $\text{PbCuK}_2(\text{NO}_2)_6$ ,** von VAN LESSEN. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 13.)

Auf Zusatz eines Gemisches von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zu überschüssigem, mit Essigsäure versetztem  $\text{KNO}_2$ , entsteht ein Niederschlag von mikroskopischen Würfeln, welche, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, eine grünlich schwarze Farbe besitzen; der Strich der Krystalle ist braun. Ihr spez. Gew. beträgt 3.345 bei 15°. Die wässrige Lösung hat eine grün gelbliche Farbe und liefert beim Eindunsten braungelbliche, mikroskopische Hexagone. Letztere werden, mit etwas  $\text{KNO}_2$ -Lösung und Essigsäure betupft, wieder in die grünlich schwarzen Würfel verwandelt. Das Salz ist zwischen 110 und 120° noch beständig. *F. W. Schmidt.*

**Über die Occlusion von Wasserstoff durch Blei,** von J. SHIELDS. (*Chem. News.* 65, 195.)

Verfasser weist nach, daß Blei nicht im stande ist, Wasserstoff zu occludieren, und daß damit jene Hypothese hinfällig wird, welche dem durch Blei occludierten Wasserstoff eine wichtige Rolle bei den Sekundär-Batterien zuschreibt. *F. W. Schmidt.*

**Bemerkung über die Leitfähigkeit von Bleisuperoxyd,** von J. SHIELDS. (*Chem. News* 65, 87.)

Nach Verfasser leitet Bleisuperoxyd, und zwar das chemisch ( $\text{PbO}_2$ ), wie auch elektrolytisch ( $\text{PbO}_2\text{H}_2$ ) dargestellte, die Elektrizität ähnlich den Metallen. *F. W. Schmidt.*

**Über die Oxydation von Metallarseniden durch den elektrischen Strom,** von L. K. FRANKEL. (*Chem. News.* 65, 54, 66.) *F. W. Schmidt.*

**Studie über die Ammoniumchromate zum Zwecke der Darstellung von Ammoniumprotoxyd (oder Trihydrazinen n. t. v.),** von M. E. MAUMENÉ. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 174—180.)

Verfasser schließt aus dem Verhalten des Ammoniumbichromates bei höherer Temperatur auf die Bildung von  $\text{H}_2\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{N}$  und  $\text{HN}$ . *Hofmann.*

**Über eine Reihe neuer Verbindungen: Chromschwefelsäure und metallische Chromsulfate,** von A. RECOURA. (*Compt. rend.* 114, 477—479.)

Das früher beschriebene grüne Chromsulfat liefert mit Schwefelsäure und Sulfaten Verbindungen von der Formel  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ,

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{ZnSO}_4$  etc., welche sich weder wie Sulfate, noch wie Chromate verhalten, wogegen die metallische Base die gewöhnlichen Reaktionen eingeht. Es sind demnach Salze einer Chromschwefelsäure  $(\text{Cr}_2\text{4SO}_4)\text{H}_2$ . Die freie Säure  $(\text{Cr}_2\text{4SO}_4)\text{H}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  kann in festem Zustand durch Reduktion von Chromsäure mit Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure und möglichst wenig Wasser als zerfließliches, in Lösung unbeständiges grünes Pulver erhalten werden. Die Salze  $(\text{Cr}_2\text{4SO}_4)\text{K}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Cr}_2\text{4SO}_4)\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Cr}_2\text{4SO}_4)(\text{NH}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entstehen durch teilweise Entwässerung der entsprechenden Chromalaune oder durch Reduktion eines Gemenges von Bichromat und Schwefelsäure durch Alkohol in Gegenwart sehr geringer Wassermengen.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  verbindet sich auch mit 2 oder 3 Mol. Schwefelsäure oder Sulfat.

Moraht.

**Über einen isomeren Körper des Chromsesquioxysulfates**, von M. A. RECOURA. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 200—205.)

M. ETARD hat durch teilweise Entwässerung des violetten Chromisulfates ein grünes krystallisiertes Sulfat erhalten. Verfasser wählt zur Darstellung einen anderen Weg, indem er Chromsäureanhydrid bei Gegenwart von möglichst wenig Wasser durch  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Alkohol zersetzt. Das Salz hat die Zusammensetzung:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe zeigt weder die Eigenschaften eines Sulfates, noch die eines Chromsalzes, es ist einer doppelten Umsetzung mit anderen Metallsalzen nicht fähig. Das Chrom scheint daher in dieser Verbindung nicht die Rolle zu spielen, wie ein Metall in einem Salz, sondern es bildet einen Teil eines Radikals von einer gewissen Beständigkeit. Diese letztere ist im festen Zustande eine vollkommene, während in Lösung allmählich die molekulare Anordnung des grünen Salzes derjenigen des violetten Platz macht.

Hofmann.

**Über die Chromosulfate**, von C. F. CROSS. (*Chem. News.* 65, 147.)

Diese Salze sind abgeleitet von einer Chromoschwefelsäure,  $4\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Vgl. *Diese Zeitschr.* 1, Heft 5, Ref. RECOURA, *Compt. rend.* 114, 477.)

F. W. Schmidt.

**Über die Zersetzung des Kaliummanganats durch Ammoniumsalze**, von J. W. RETGERS. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 1.)

RETGERS fand, daß die Umwandlung in Permanganat, welche Kaliummanganat durch Säuren erleidet, auch durch Ammoniumsalze in ammoniakalischer Lösung bewirkt werden kann. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:  $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KCl} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>1</sup> Umgekehrt wird aber die rote Lösung des Permanganats auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak nicht wieder in die grüne des Manganats verwandelt, wie dies durch fixe Alkalien geschieht. — Mischkrystalle von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  lassen sich nicht darstellen, obwohl solche mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  leicht erhalten werden können.

F. W. Schmidt.

**Über die Reindarstellung des Silber-Hydrosols**, von E. A. SCHNEIDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1281—84.)

Es gelingt dem Verfasser, Silberhydrosole darzustellen, welche auf 100 T. Ag nur 0.3 T. Fe enthalten.

Moraht.

<sup>1</sup> Im Original ist ein Druckfehler:  $4\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{ZnSO}_4$  etc., welche sich weder wie Sulfate, noch wie Chromate verhalten, wogegen die metallische Base die gewöhnlichen Reaktionen eingeht. Es sind demnach Salze einer Chromschwefelsäure  $(\text{Cr}_2\text{4SO}_4)\text{H}_2$ . Die freie Säure  $(\text{Cr}_2\text{4SO}_4)\text{H}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  kann in festem Zustand durch Reduktion von Chromsäure mit Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure und möglichst wenig Wasser als zerfließliches, in Lösung unbeständiges grünes Pulver erhalten werden. Die Salze  $(\text{Cr}_2\text{4SO}_4)\text{K}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Cr}_2\text{4SO}_4)\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Cr}_2\text{4SO}_4)(\text{NH}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entstehen durch teilweise Entwässerung der entsprechenden Chromalaune oder durch Reduktion eines Gemenges von Bichromat und Schwefelsäure durch Alkohol in Gegenwart sehr geringer Wassermengen.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  verbindet sich auch mit 2 oder 3 Mol. Schwefelsäure oder Sulfat.

Moraht.

**Über einen isomeren Körper des Chromsesquioxysulfates**, von M. A. RECOURA. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 200—205.)

M. ETARD hat durch teilweise Entwässerung des violetten Chromisulfates ein grünes krystallisiertes Sulfat erhalten. Verfasser wählt zur Darstellung einen anderen Weg, indem er Chromsäureanhydrid bei Gegenwart von möglichst wenig Wasser durch  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Alkohol zersetzt. Das Salz hat die Zusammensetzung:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe zeigt weder die Eigenschaften eines Sulfates, noch die eines Chromsalzes, es ist einer doppelten Umsetzung mit anderen Metallsalzen nicht fähig. Das Chrom scheint daher in dieser Verbindung nicht die Rolle zu spielen, wie ein Metall in einem Salz, sondern es bildet einen Teil eines Radikals von einer gewissen Beständigkeit. Diese letztere ist im festen Zustande eine vollkommene, während in Lösung allmählich die molekulare Anordnung des grünen Salzes derjenigen des violetten Platz macht.

Hofmann.

**Über die Chromosulfate**, von C. F. CROSS. (*Chem. News.* 65, 147.)

Diese Salze sind abgeleitet von einer Chromoschwefelsäure,  $4\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Vgl. *Diese Zeitschr.* 1, Heft 5, Ref. RECOURA, *Compt. rend.* 114, 477.)

F. W. Schmidt.

**Über die Zersetzung des Kaliummanganats durch Ammoniumsalze**, von J. W. RETGERS. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 1.)

RETGERS fand, daß die Umwandlung in Permanganat, welche Kaliummanganat durch Säuren erleidet, auch durch Ammoniumsalze in ammoniakalischer Lösung bewirkt werden kann. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:  $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KCl} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>1</sup> Umgekehrt wird aber die rote Lösung des Permanganats auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak nicht wieder in die grüne des Manganats verwandelt, wie dies durch fixe Alkalien geschieht. — Mischkrystalle von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  lassen sich nicht darstellen, obwohl solche mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  leicht erhalten werden können.

F. W. Schmidt.

**Über die Reindarstellung des Silber-Hydrosols**, von E. A. SCHNEIDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1281—84.)

Es gelingt dem Verfasser, Silberhydrosole darzustellen, welche auf 100 T. Ag nur 0.3 T. Fe enthalten.

Moraht.

<sup>1</sup> Im Original ist ein Druckfehler:  $4\text{H}_2\text{O}$ .

**Über einige Organosole**, von E. A. SCHNEIDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1164—1167.)

Durch Dialyse wässriger, mit Alkohol vermischter Lösungen werden kolloidale, alkoholische Lösungen von  $\text{Au}_2\text{S}_3$  und Ag dargestellt. *Moraht.*

**Über die Beständigkeit von Silbersulfid**, von W. H. SODEAU. (*Chem. News.* 65, 102. *F. W. Schmidt.*)

### Analytische und angewandte Chemie.

**Zur Bestimmung des Kaliums** empfehlen MM. FERDINAND JEAN und TRILLAT (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 228) das Kaliumchlorplatinat durch Formaldehyd in alkalischer Lösung zu reduzieren und das metallische Platin zu wägen.

*Hofmann.*

**Über die spektroskopische Entdeckung und Bestimmung von Kalium**, von F. A. GOOCH und T. S. HART. (*Chem. News.* 65, 22, 32.)

Ist im Original nachzulesen.

*F. W. Schmidt.*

**Note über die Analyse von Natriumnitrit**, von G. LUNGE. (*Chem. News.* 65, 134.)

LUNGE wendet sich gegen die von GREEN und EVERSLED angewandte Methode, welche er verwirft, und giebt seiner Methode — Titration mit Permanganat — den Vorzug.

*F. W. Schmidt.*

**Über die kolorimetrische Bestimmung des Eisens**, von M. J. RIBAN. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 199—200.)

Verfasser giebt zu, daß in speziellen Fällen, wie unter den von LAPICQUE gewählten Bedingungen die kolorimetrische Bestimmung des Eisens als Rhodanid brauchbare Resultate liefern könne, bleibt aber bei seiner früheren Behauptung, daß dieser Methode im allgemeinen nicht der Charakter einer guten analytischen Methode zukomme.

*Hofmann.*

**Über die Glaser'sche Methode zur Bestimmung von Eisen und Aluminium**, von B. H. GIBBINS. (*Chem. News.* 65, 51.)

*F. W. Schmidt.*

**Über maßanalytische Bestimmungs- und analytische Trennungsmethoden mit Ferro- und Ferricyankalium; ein Beitrag zur näheren Kenntnis der Ferro- und Ferricyanmetalle**, von LUCKOW. (*Chem. Ztg.* 16, 164.)

*F. W. Schmidt.*

**Nochmals die Chloratmethode**, von W. HAMPE. (*Chem. Ztg.* 16, 14.)

Verfasser verteidigt sein Prioritätsrecht der Methode, Manganverbindungen mittelst chloresäuren Kaliums und starker Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 bis 1.4 als  $\text{MnO}_2$  auszufällen.

*F. W. Schmidt.*

**Titrimetrische Bestimmung des Kupfers nach der Methode von De Haën**, von C. A. LOBRY DE BRUYN und F. H. VAN LEERT. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 119.)

Verfasser empfehlen letztere Methode z. B. zur Analyse von Kupferlegierungen, wenn diese rasch ausgeführt werden soll, verwenden jedoch zu genaueren Bestimmungen die Elektrolyse.

*F. W. Schmidt.*

**Über einige Organosole**, von E. A. SCHNEIDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1164—1167.)

Durch Dialyse wässriger, mit Alkohol vermischter Lösungen werden kolloidale, alkoholische Lösungen von  $\text{Au}_2\text{S}_3$  und Ag dargestellt. *Moraht.*

**Über die Beständigkeit von Silbersulfid**, von W. H. SODEAU. (*Chem. News.* 65, 102. *F. W. Schmidt.*)

### Analytische und angewandte Chemie.

**Zur Bestimmung des Kaliums** empfehlen MM. FERDINAND JEAN und TRILLAT (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 228) das Kaliumchlorplatinat durch Formaldehyd in alkalischer Lösung zu reduzieren und das metallische Platin zu wägen.

*Hofmann.*

**Über die spektroskopische Entdeckung und Bestimmung von Kalium**, von F. A. GOOCH und T. S. HART. (*Chem. News.* 65, 22, 32.)

Ist im Original nachzulesen.

*F. W. Schmidt.*

**Note über die Analyse von Natriumnitrit**, von G. LUNGE. (*Chem. News.* 65, 134.)

LUNGE wendet sich gegen die von GREEN und EVERSLED angewandte Methode, welche er verwirft, und giebt seiner Methode — Titration mit Permanganat — den Vorzug.

*F. W. Schmidt.*

**Über die kolorimetrische Bestimmung des Eisens**, von M. J. RIBAN. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 199—200.)

Verfasser giebt zu, daß in speziellen Fällen, wie unter den von LAPICQUE gewählten Bedingungen die kolorimetrische Bestimmung des Eisens als Rhodanid brauchbare Resultate liefern könne, bleibt aber bei seiner früheren Behauptung, daß dieser Methode im allgemeinen nicht der Charakter einer guten analytischen Methode zukomme.

*Hofmann.*

**Über die Glaser'sche Methode zur Bestimmung von Eisen und Aluminium**, von B. H. GIBBINS. (*Chem. News.* 65, 51.)

*F. W. Schmidt.*

**Über maßanalytische Bestimmungs- und analytische Trennungsmethoden mit Ferro- und Ferricyankalium; ein Beitrag zur näheren Kenntnis der Ferro- und Ferricyanmetalle**, von LUCKOW. (*Chem. Ztg.* 16, 164.)

*F. W. Schmidt.*

**Nochmals die Chloratmethode**, von W. HAMPE. (*Chem. Ztg.* 16, 14.)

Verfasser verteidigt sein Prioritätsrecht der Methode, Manganverbindungen mittelst chloresäuren Kaliums und starker Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 bis 1.4 als  $\text{MnO}_2$  auszufällen.

*F. W. Schmidt.*

**Titrimetrische Bestimmung des Kupfers nach der Methode von De Haën**, von C. A. LOBRY DE BRUYN und F. H. VAN LEERT. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 119.)

Verfasser empfehlen letztere Methode z. B. zur Analyse von Kupferlegierungen, wenn diese rasch ausgeführt werden soll, verwenden jedoch zu genaueren Bestimmungen die Elektrolyse.

*F. W. Schmidt.*

**Über die gleichzeitige Fällung von Kupfer und Antimon durch den galvanischen Strom, von W. HAMPE. (Chem. Ztg. 16, 417.)**

Etwa in den Kupferverbindungen vorhandenes Antimon fällt beim Elektrolysieren der mit Salpetersäure versetzten schwefelsauren Lösung nicht nur, wie man bisher meinte, nach beendeter Abscheidung des Kupfers, sondern auch in kleiner Menge gleichzeitig mit demselben aus. *F. W. Schmidt.*

**Über ein Verfahren zur quantitativen Trennung von Silber und Blei, von R. BENEDIKT und L. GANS. (Chem. Ztg. 16, 181.)**

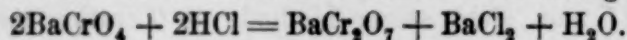
Die Methode gründet sich auf die Zersetzbarkeit von Jodblei durch verdünnte Salpetersäure, wobei Bleinitrat in Lösung geht, während zugleich vorhandenes Jodsilber nicht angegriffen wird. Nach den Beleganalysen sind die Resultate gut. (Vgl. diese Zeitschr., Ref. R. BENEDIKT.) *F. W. Schmidt.*

**Note über die Bestimmung von Gold, Zinn und Cadmium in Legierungen, von W. FRENCH. (Chem. News. 65, 133.)**

Verfasser benutzte zur Trennung des Zinns vom Cadmium Wasserstoffsuperoxyd, welches zur fest neutralen Lösung der Chloride hinzugefügt wird. Durch Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich Zinn ab, während Cadmium in Lösung bleibt und aus dem Filtrate mittelst Soda gefällt werden kann. *F. W. Schmidt.*

**Mafsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen, von E. STOLLE. (Zeitschr. angew. Chem. (1892), 234.)**

Baryumchromat löst sich in Salzsäure nach der Gleichung:



Aus dieser Lösung fällt Ammoniak die Gesamtmenge der Chromsäure in unveränderter Form wieder aus. Auf diese Reaktion gründet Verfasser die folgende Methode: Die Lösung des Sulfates wird mit einer titrierten salzsauren Lösung von Baryumchromat, darauf mit Ammoniak versetzt, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, filtriert und nach der Filtration in einem aliquoten Teile des Filtrates die Chromsäure nach Ansäuerung mit Schwefelsäure durch Eisenoxydulsalzlösung unter Anwendung von rotem Blutlaugensalz als Indikator titriert. *Rosenheim.*

**Zur mafsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure, von K. FARNSTEINER. (Chem. Ztg. 16, 182.)**

Verfasser verwendet bei Ausführung der bekannten Chromatmethode statt chromsauren Kaliums chromsaures Ammonium und titriert das überschüssige Chromat gemäß dem Vorgange VOLHARDS nach der Jodimetrie. Bei Anwesenheit geringer Mengen Schwefelsäure sind die Resultate befriedigend, während bei größeren Mengen der störende Einfluss, daß schwefelsaures Baryum Anteile des Chromates mechanisch festhält, sich geltend macht. *F. W. Schmidt.*

**Über eine Methode zur Bestimmung von salpetriger Säure, von A. G. GREEN und F. EVERSHERD. (Chem. News. 65, 109.) *F. W. Schmidt.***

**Bericht über die Bestimmung des Stickstoffs, von E. B. VOORHEES. (Chem. News. 65, 99, 111.) *F. W. Schmidt.***

**Zur Phosphorsäure-Bestimmung nach der Molybdänmethode, von O. FOERSTER. (Chem. Ztg. 16, 109.) *F. W. Schmidt.***

**Eine Trennung der Arsen- und Phosphorsäure von Quecksilber und eine Bestimmung von Salpetersäure, Chlor, sowie Natrium bei**

**Über die gleichzeitige Fällung von Kupfer und Antimon durch den galvanischen Strom, von W. HAMPE. (Chem. Ztg. 16, 417.)**

Etwa in den Kupferverbindungen vorhandenes Antimon fällt beim Elektrolysieren der mit Salpetersäure versetzten schwefelsauren Lösung nicht nur, wie man bisher meinte, nach beendeter Abscheidung des Kupfers, sondern auch in kleiner Menge gleichzeitig mit demselben aus. *F. W. Schmidt.*

**Über ein Verfahren zur quantitativen Trennung von Silber und Blei, von R. BENEDIKT und L. GANS. (Chem. Ztg. 16, 181.)**

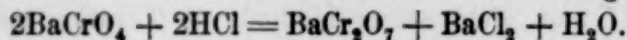
Die Methode gründet sich auf die Zersetzbarkeit von Jodblei durch verdünnte Salpetersäure, wobei Bleinitrat in Lösung geht, während zugleich vorhandenes Jodsilber nicht angegriffen wird. Nach den Beleganalysen sind die Resultate gut. (Vgl. diese Zeitschr., Ref. R. BENEDIKT.) *F. W. Schmidt.*

**Note über die Bestimmung von Gold, Zinn und Cadmium in Legierungen, von W. FRENCH. (Chem. News. 65, 133.)**

Verfasser benutzte zur Trennung des Zinns vom Cadmium Wasserstoffsuperoxyd, welches zur fest neutralen Lösung der Chloride hinzugefügt wird. Durch Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich Zinn ab, während Cadmium in Lösung bleibt und aus dem Filtrate mittelst Soda gefällt werden kann. *F. W. Schmidt.*

**Mafsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen, von E. STOLLE. (Zeitschr. angew. Chem. (1892), 234.)**

Baryumchromat löst sich in Salzsäure nach der Gleichung:



Aus dieser Lösung fällt Ammoniak die Gesamtmenge der Chromsäure in unveränderter Form wieder aus. Auf diese Reaktion gründet Verfasser die folgende Methode: Die Lösung des Sulfates wird mit einer titrierten salzsauren Lösung von Baryumchromat, darauf mit Ammoniak versetzt, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, filtriert und nach der Filtration in einem aliquoten Teile des Filtrates die Chromsäure nach Ansäuerung mit Schwefelsäure durch Eisenoxydulsalzlösung unter Anwendung von rotem Blutlaugensalz als Indikator titriert. *Rosenheim.*

**Zur mafsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure, von K. FARNSTEINER. (Chem. Ztg. 16, 182.)**

Verfasser verwendet bei Ausführung der bekannten Chromatmethode statt chromsauren Kaliums chromsaures Ammonium und titriert das überschüssige Chromat gemäß dem Vorgange VOLHARDS nach der Jodimetrie. Bei Anwesenheit geringer Mengen Schwefelsäure sind die Resultate befriedigend, während bei größeren Mengen der störende Einfluss, daß schwefelsaures Baryum Anteile des Chromates mechanisch festhält, sich geltend macht. *F. W. Schmidt.*

**Über eine Methode zur Bestimmung von salpetriger Säure, von A. G. GREEN und F. EVERSLED. (Chem. News. 65, 109.) *F. W. Schmidt.***

**Bericht über die Bestimmung des Stickstoffs, von E. B. VOORHEES. (Chem. News. 65, 99, 111.) *F. W. Schmidt.***

**Zur Phosphorsäure-Bestimmung nach der Molybdänmethode, von O. FOERSTER. (Chem. Ztg. 16, 109.) *F. W. Schmidt.***

**Eine Trennung der Arsen- und Phosphorsäure von Quecksilber und eine Bestimmung von Salpetersäure, Chlor, sowie Natrium bei**

- Gegenwart von Quecksilber und Phosphor- oder Arsensäure**, von K. HAACK. (*Chem. News.* 65, 51 f.) *F. W. Schmidt.*
- Über eine verbesserte Form einer Induktions-Rolle für spektroskopische Beobachtungen**, von H. N. WARREN. (*Chem. News.* 65, 87 f.) *F. W. Schmidt.*
- Ein Apparat, mit dem sich die Dampf-Tension indirekt bestimmen lässt**, von C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 132.) *F. W. Schmidt.*
- Gasapparat für Laboratorien**, von A. BURGEMEISTER. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 236.) *Rosenheim.*
- Über Verbesserungen an Büretten**, von A. F. REID. (*Chem. News* 65, 125.) *F. W. Schmidt.*
- Bürettenschwimmer**, von R. BENEDIKT. (*Chem. Ztg.* 16, 217.) *F. W. Schmidt.*
- Ein einfacher Heber zum Angiessen**, von P. STEGELITZ. (*Chem. Ztg.* 16, 504.) *F. W. Schmidt.*
- Rückschlagventil für Wasserstrahl-Luftpumpen**, von C. HAASE. (*Chem. Ztg.* 16, 113.) *F. W. Schmidt.*
- Filtrier- und Dekantier-Apparat für chemische Laboratorien und Fabriken**, von W. SAULMANN. (*Chem. Ztg.* 16, 183.) *F. W. Schmidt.*
- Über die Anwendung von Asbest beim Filtrieren**, von W. P. BARBA. (*Chem. News.* 65, 100.) *F. W. Schmidt.*
- Gasbrenner, gen. Universal-Sparbrenner**, von R. RÖHER. (*Chem. Ztg.* 16, 2.) *F. W. Schmidt.*
- Flusssäure-Transportgefäß**, von J. L. C. ECKELT. (*Chem. Ztg.* 16, 17.) *F. W. Schmidt.*

---

**Über die Bestimmung der Kieselsäure im Thon**, von L. ARCHEUTT. (*Soc. Chem. Ind.* [1892], 215—217.)

Bei der Analyse des Thones besteht eine wesentliche Schwierigkeit darin, die Kieselsäure vollständig unlöslich abzuscheiden; nach dem Schmelzen und der Zersetzung mit Salzsäure geht stets etwas Kieselsäure in das Filtrat über; dieselbe lässt sich durch Eindampfen mit reiner Schwefelsäure bis zur vollständigen Entwässerung entfernen. Als Aufschlussmittel lassen sich Kaliumbisulfat, sowie kohlensaures Natron-Kali mit gleich gutem Erfolge verwenden, wenn die Thonprobe vor dem Aufschluss einige Zeit geglüht wird. Die geglühte und gewogene Kieselsäure ist mit Flusssäure zu behandeln. *Rich. Meyer.*

**Zur Bestimmung des Kaliums als Perchlorat**, von W. WENSE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 233.)

Verfasser empfiehlt erneut diese von ihm schon früher vervollkommnete Methode (*Zeitschr. angew. Chem.* [1891], 691) gegenüber der Platinchloridmethode besonders für große Fabriken, die viel Kalibestimmungen auszuführen haben. *Rosenheim.*

**Bemerkungen zur Abfiltrierung des Kohlenschwammes**, von W. P. BARBA.

Der durch Kupferchloridchlorammonium aus Eisen abgeschiedene Kohlenstoff setzt sich besser ab und wird leicht filtrierbar, wenn zu der Lösung Asbestfasern zugegeben werden.

- Gegenwart von Quecksilber und Phosphor- oder Arsensäure**, von K. HAACK. (*Chem. News.* 65, 51 f.) *F. W. Schmidt.*
- Über eine verbesserte Form einer Induktions-Rolle für spektroskopische Beobachtungen**, von H. N. WARREN. (*Chem. News.* 65, 87 f.) *F. W. Schmidt.*
- Ein Apparat, mit dem sich die Dampf-Tension indirekt bestimmen lässt**, von C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 132.) *F. W. Schmidt.*
- Gasapparat für Laboratorien**, von A. BURGEMEISTER. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 236.) *Rosenheim.*
- Über Verbesserungen an Büretten**, von A. F. REID. (*Chem. News* 65, 125.) *F. W. Schmidt.*
- Bürettenschwimmer**, von R. BENEDIKT. (*Chem. Ztg.* 16, 217.) *F. W. Schmidt.*
- Ein einfacher Heber zum Angiessen**, von P. STEGELITZ. (*Chem. Ztg.* 16, 504.) *F. W. Schmidt.*
- Rückschlagventil für Wasserstrahl-Luftpumpen**, von C. HAASE. (*Chem. Ztg.* 16, 113.) *F. W. Schmidt.*
- Filtrier- und Dekantier-Apparat für chemische Laboratorien und Fabriken**, von W. SAULMANN. (*Chem. Ztg.* 16, 183.) *F. W. Schmidt.*
- Über die Anwendung von Asbest beim Filtrieren**, von W. P. BARBA. (*Chem. News.* 65, 100.) *F. W. Schmidt.*
- Gasbrenner, gen. Universal-Sparbrenner**, von R. RÖHER. (*Chem. Ztg.* 16, 2.) *F. W. Schmidt.*
- Flusssäure-Transportgefäß**, von J. L. C. ECKELT. (*Chem. Ztg.* 16, 17.) *F. W. Schmidt.*

---

**Über die Bestimmung der Kieselsäure im Thon**, von L. ARCHEUTT. (*Soc. Chem. Ind.* [1892], 215—217.)

Bei der Analyse des Thones besteht eine wesentliche Schwierigkeit darin, die Kieselsäure vollständig unlöslich abzuscheiden; nach dem Schmelzen und der Zersetzung mit Salzsäure geht stets etwas Kieselsäure in das Filtrat über; dieselbe lässt sich durch Eindampfen mit reiner Schwefelsäure bis zur vollständigen Entwässerung entfernen. Als Aufschlussmittel lassen sich Kaliumbisulfat, sowie kohlen-saures Natron-Kali mit gleich gutem Erfolge verwenden, wenn die Thonprobe vor dem Aufschluss einige Zeit geglüht wird. Die geglühte und gewogene Kieselsäure ist mit Flusssäure zu behandeln. *Rich. Meyer.*

**Zur Bestimmung des Kaliums als Perchlorat**, von W. WENSE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 233.)

Verfasser empfiehlt erneut diese von ihm schon früher vervollkommnete Methode (*Zeitschr. angew. Chem.* [1891], 691) gegenüber der Platinchloridmethode besonders für große Fabriken, die viel Kalibestimmungen auszuführen haben. *Rosenheim.*

**Bemerkungen zur Abfiltrierung des Kohlenschwammes**, von W. P. BARBA.

Der durch Kupferchloridchlorammonium aus Eisen abgeschiedene Kohlenstoff setzt sich besser ab und wird leicht filtrierbar, wenn zu der Lösung Asbestfasern zugegeben werden.

**Eine genaue Phosphorbestimmung im Stahl in 2 Stunden,** von HENRYK WDOWISZEWSKI.

Ein aus mehreren vorhandenen Methoden (vergl. ANDREW ALEXANDER BLAIR, *The chemical analysis of Iron*; second édition S. 95, und E. THILO, *Chem. Ztg.* [1887], 87) kombiniertes Verfahren. Mitteilungen aus dem Eisenhüttenlaboratorium. (*Stahl u. Eisen.* 12, 380.) Rosenheim.

**Über die Bestimmung von Eisen und Aluminium bei Gegenwart von Phosphorsäure,** von W. H. KRUG. (*Chem. News.* 65, 68, 78, 89.)

F. W. Schmidt.

**Eine rasch ausführbare Methode zur Zersetzung und Analyse von Ferrochrom,** von H. N. WARREN. (*Chem. News* 65, 186.)

Die fein gepulverte Substanz wird mit einer genügenden Menge konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt. Sobald die eintretende starke Entwicklung von  $\text{SO}_2$  vorüber ist, erhitzt man bis zum Entweichen von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen, wodurch in wenigen Minuten die ganze Menge des Ferrochroms zur Lösung gebracht ist; die weitere Analyse erfolgt wie gewöhnlich. F. W. Schmidt.

**Manganbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Eisensorten,** von HANS RUBRICIUS. (*Öster. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes.* [1892], 146.)

Geringe Modifikation des VOLLHARDSCHEN Verfahrens. Rosenheim.

**Über die Bestimmung von Cobalt in Manganerzen und eine rasch ausführbare Methode zu dem gleichen Zweck,** von TH. MOORE. (*Chem. News.* 65, 75.)

Die erstere Methode ist eine gewichtsanalytische, letztere eine volumetrische, welche darauf beruht, daß eine ammoniakalische Lösung von Manganchlorür bei Gegenwart von Citronensäure Luftsauerstoff so gut wie gar nicht absorbiert, während die Absorptionsfähigkeit der ammoniakalischen Cobaltosalzlösung von dieser Säure nur etwas verlangsamt wird. Aus dem gemessenen Volum des absorbierten Sauerstoffs berechnet sich der Cobaltgehalt nach der Formel:  $2\text{CoO} + \text{O} = \text{Co}_2\text{O}_3$ . Die Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

F. W. Schmidt.

**Über die Analyse von Bleiglanz und Bleisulfat,** von R. BENEDIKT. (*Chem. Ztg.* 16, 43.)

Zum Aufschließen von Bleiglanz resp. zur Umwandlung von Bleisulfat in Nitrat läßt sich vorteilhaft Jodwasserstoffsäure (1.7 spez. Gew.) verwenden, indem das zuerst entstehende Bleijodid von verdünnter Salpetersäure leicht in Nitrat übergeführt wird. F. W. Schmidt.

**Über die Bestimmung des Schwefels im Rotkupfer,** von C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 125.)

Zu diesem Zweck löst er das Rotkupfer in verdünnter Salpetersäure, elektrolysiert die Lösung direkt, unterbricht aber den Versuch, wenn der größte Teil des Kupfers abgeschieden ist. Hierauf verdampft er die Hauptmenge der Flüssigkeit, scheidet den Rest des Kupfers elektrolytisch ab und bestimmt die Schwefelsäure in der bleibenden Lösung. F. W. Schmidt.

**Sauerstoffgehalt ungerösteter Steine** von W. HAMPE. (*Chem. Ztg.* 16, 458.)

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wurden zunächst 5 g des feinzerriebenen und bei 100° getrockneten Gesteins in einer gewogenen Kugelhöhre mit einem Strom trockener Kohlensäure unter vorsichtigem Erhitzen behandelt, um

**Eine genaue Phosphorbestimmung im Stahl in 2 Stunden,** von HENRYK WDOWISZEWSKI.

Ein aus mehreren vorhandenen Methoden (vergl. ANDREW ALEXANDER BLAIR, *The chemical analysis of Iron*; second édition S. 95, und E. THILO, *Chem. Ztg.* [1887], 87) kombiniertes Verfahren. Mitteilungen aus dem Eisenhüttenlaboratorium. (*Stahl u. Eisen.* 12, 380.) Rosenheim.

**Über die Bestimmung von Eisen und Aluminium bei Gegenwart von Phosphorsäure,** von W. H. KRUG. (*Chem. News.* 65, 68, 78, 89.)

F. W. Schmidt.

**Eine rasch ausführbare Methode zur Zersetzung und Analyse von Ferrochrom,** von H. N. WARREN. (*Chem. News* 65, 186.)

Die fein gepulverte Substanz wird mit einer genügenden Menge konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt. Sobald die eintretende starke Entwicklung von  $\text{SO}_2$  vorüber ist, erhitzt man bis zum Entweichen von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen, wodurch in wenigen Minuten die ganze Menge des Ferrochroms zur Lösung gebracht ist; die weitere Analyse erfolgt wie gewöhnlich. F. W. Schmidt.

**Manganbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Eisensorten,** von HANS RUBRICIUS. (*Öster. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes.* [1892], 146.)

Geringe Modifikation des VOLLHARDSCHEN Verfahrens. Rosenheim.

**Über die Bestimmung von Cobalt in Manganerzen und eine rasch ausführbare Methode zu dem gleichen Zweck,** von TH. MOORE. (*Chem. News.* 65, 75.)

Die erstere Methode ist eine gewichtsanalytische, letztere eine volumetrische, welche darauf beruht, daß eine ammoniakalische Lösung von Manganchlorür bei Gegenwart von Citronensäure Luftsauerstoff so gut wie gar nicht absorbiert, während die Absorptionsfähigkeit der ammoniakalischen Cobaltosalzlösung von dieser Säure nur etwas verlangsamt wird. Aus dem gemessenen Volum des absorbierten Sauerstoffs berechnet sich der Cobaltgehalt nach der Formel:  $2\text{CoO} + \text{O} = \text{Co}_2\text{O}_3$ . Die Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

F. W. Schmidt.

**Über die Analyse von Bleiglanz und Bleisulfat,** von R. BENEDIKT. (*Chem. Ztg.* 16, 43.)

Zum Aufschließen von Bleiglanz resp. zur Umwandlung von Bleisulfat in Nitrat läßt sich vorteilhaft Jodwasserstoffsäure (1.7 spez. Gew.) verwenden, indem das zuerst entstehende Bleijodid von verdünnter Salpetersäure leicht in Nitrat übergeführt wird. F. W. Schmidt.

**Über die Bestimmung des Schwefels im Rotkupfer,** von C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 125.)

Zu diesem Zweck löst er das Rotkupfer in verdünnter Salpetersäure, elektrolysiert die Lösung direkt, unterbricht aber den Versuch, wenn der größte Teil des Kupfers abgeschieden ist. Hierauf verdampft er die Hauptmenge der Flüssigkeit, scheidet den Rest des Kupfers elektrolytisch ab und bestimmt die Schwefelsäure in der bleibenden Lösung. F. W. Schmidt.

**Sauerstoffgehalt ungerösteter Steine** von W. HAMPE. (*Chem. Ztg.* 16, 458.)

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wurden zunächst 5 g des feinzerriebenen und bei  $100^\circ$  getrockneten Gesteins in einer gewogenen Kugelhöhre mit einem Strom trockener Kohlensäure unter vorsichtigem Erhitzen behandelt, um

die letzte Spur Feuchtigkeit zu entfernen. Nach dem Wägen wurde trockener Wasserstoff durch das Rohr geleitet, die Kugel zum Glühen erhitzt, nach dem Erkalten der Wasserstoff durch Luft verdrängt und das Rohr zurückgewogen. War die Substanz schwefelhaltig, so leitete man den aus der Kugelhöhle entweichenden Wasserstoff durch eine alkalische Bleilösung, wog das gefällte Schwefelblei als Sulfat, und brachte die daraus sich ergebende Gewichtsmenge Schwefel, die sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom aus dem Gestein als Schwefelwasserstoff verflüchtigt hatte, an der Gewichtsabnahme der Röhre in Abrechnung.

F. W. Schmidt.

**Zur Wertbestimmung der Kohle**, von H. BUNTE. (*Journ. f. Gasbel. u. Wasservers.* [1892], 149—150.)

Verfasser macht darauf aufmerksam, daß die Versuche von MAHLER (*Génie civil* [1892], 23, 192) über die Verbrennungswärme der Kohlen die Richtigkeit seiner eigenen Versuche und Schlüsse, nach welchen die DULONGSche Regel für die Beurteilung des Heizwertes der Kohlen brauchbar ist, evident bestätigen, und die Unhaltbarkeit der Anschauung von SCHEURER-KESTNER und F. FISCHER erweisen.

Rich. Meyer.

**Konzentration der Schwefelsäure in aus Gußeisen und Platin kombinierten Apparaten**, von M. SCHEURER-KESTNER (*Bull. soc. chim.* [3], 7—8, 196—198).

Hofmann.

**Über die Einwirkung verschiedener Flüssigkeiten auf Aluminium**, von G. LUNGE. (*Chem. News.* 65, 110 f.)

Verfasser kommt zu dem Schluss, daß Aluminiumgerätschaften zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln ohne Gefahr angewendet werden können.

F. W. Schmidt.

**Über die Explosionsfähigkeit des Ammoniumnitrates**, von C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 127.)

Da Ammoniumnitrat einen wichtigen Bestandteil vieler Sprengmittel, wie Bellit, Roburit, Securit, Ammonit, Romit, l'Explosive Favier u. s. w. ausmacht, untersuchte Verfasser die Explosionsfähigkeit des Salzes genauer. Er fand, daß bei Anwendung eines Zünders von 1 g Knallquecksilber dasselbe noch nicht explodiert, daß aber ein Zünder mit 3 g Knallquecksilber Explosion hervorruft.

F. W. Schmidt.

**Über die Einwirkung der Kohle auf die Alkalisulfate bei Gegenwart von Kieselsäure und das Verhalten der schwefligen Säure zu Kohle. Anwendung auf die Darstellung des Wasserglases und des Glases**, von M. SCHEURER-KESTNER. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 190—196.)

Die Verwendbarkeit des Natriumsulfates zur Glasbereitung erklärt man gewöhnlich durch die Annahme, daß durch die beigelegte Kohle das Sulfat zu Sulfit reduziert und dieses von der Kieselsäure zersetzt werde, so daß das auftretende  $\text{SO}_2$  durch Reduktion der Schwefelsäure entsteht. Verfasser weist experimentell nach, daß  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  durch Kohle bei sehr hoher Temperatur zu Schwefel reduziert werden, der durch die Luft der Glasöfen teilweise wieder oxydiert wird. Nach ihm verläuft die Reaktion in der Weise, daß die Kieselsäure etwas  $\text{SO}_3$  aus dem Natriumsulfat frei macht, welches in  $\text{SO}_2$  und O zerfallend, durch die Kohle zu Schwefel reduziert wird. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

die letzte Spur Feuchtigkeit zu entfernen. Nach dem Wägen wurde trockener Wasserstoff durch das Rohr geleitet, die Kugel zum Glühen erhitzt, nach dem Erkalten der Wasserstoff durch Luft verdrängt und das Rohr zurückgewogen. War die Substanz schwefelhaltig, so leitete man den aus der Kugelhöhle entweichenden Wasserstoff durch eine alkalische Bleilösung, wog das gefällte Schwefelblei als Sulfat, und brachte die daraus sich ergebende Gewichtsmenge Schwefel, die sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom aus dem Gestein als Schwefelwasserstoff verflüchtigt hatte, an der Gewichtsabnahme der Röhre in Abrechnung.

F. W. Schmidt.

**Zur Wertbestimmung der Kohle**, von H. BUNTE. (*Journ. f. Gasbel. u. Wasservers.* [1892], 149—150.)

Verfasser macht darauf aufmerksam, daß die Versuche von MAHLER (*Génie civil* [1892], 23, 192) über die Verbrennungswärme der Kohlen die Richtigkeit seiner eigenen Versuche und Schlüsse, nach welchen die DULONGSche Regel für die Beurteilung des Heizwertes der Kohlen brauchbar ist, evident bestätigen, und die Unhaltbarkeit der Anschauung von SCHEURER-KESTNER und F. FISCHER erweisen.

Rich. Meyer.

**Konzentration der Schwefelsäure in aus Gußeisen und Platin kombinierten Apparaten**, von M. SCHEURER-KESTNER (*Bull. soc. chim.* [3], 7—8, 196—198).

Hofmann.

**Über die Einwirkung verschiedener Flüssigkeiten auf Aluminium**, von G. LUNGE. (*Chem. News.* 65, 110 f.)

Verfasser kommt zu dem Schluss, daß Aluminiumgerätschaften zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln ohne Gefahr angewendet werden können.

F. W. Schmidt.

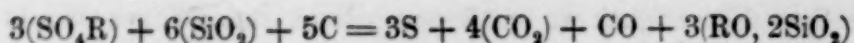
**Über die Explosionsfähigkeit des Ammoniumnitrates**, von C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 127.)

Da Ammoniumnitrat einen wichtigen Bestandteil vieler Sprengmittel, wie Bellit, Roburit, Securit, Ammonit, Romit, l'Explosive Favier u. s. w. ausmacht, untersuchte Verfasser die Explosionsfähigkeit des Salzes genauer. Er fand, daß bei Anwendung eines Zünders von 1 g Knallquecksilber dasselbe noch nicht explodiert, daß aber ein Zünder mit 3 g Knallquecksilber Explosion hervorruft.

F. W. Schmidt.

**Über die Einwirkung der Kohle auf die Alkalisulfate bei Gegenwart von Kieselsäure und das Verhalten der schwefligen Säure zu Kohle. Anwendung auf die Darstellung des Wasserglases und des Glases**, von M. SCHEURER-KESTNER. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 190—196.)

Die Verwendbarkeit des Natriumsulfates zur Glasbereitung erklärt man gewöhnlich durch die Annahme, daß durch die beigelegte Kohle das Sulfat zu Sulfit reduziert und dieses von der Kieselsäure zersetzt werde, so daß das auftretende  $\text{SO}_2$  durch Reduktion der Schwefelsäure entsteht. Verfasser weist experimentell nach, daß  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  durch Kohle bei sehr hoher Temperatur zu Schwefel reduziert werden, der durch die Luft der Glasöfen teilweise wieder oxydiert wird. Nach ihm verläuft die Reaktion in der Weise, daß die Kieselsäure etwas  $\text{SO}_3$  aus dem Natriumsulfat frei macht, welches in  $\text{SO}_2$  und O zerfallend, durch die Kohle zu Schwefel reduziert wird. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



siehe diese Zeitschr. 1,

Ref. sowie *Compt. rend.* 14, 296–298.

Hofmann.

**Über die fabrikmässige Darstellung der Leichtmetalle,** von CL. WINKLER.

(*Chem. Ztg.* 16, 349.)

F. W. Schmidt.

**Über die Herstellung von Cyaniden,** von J. PLAYFAIR. (*Soc. Chem. Ind.*

(1892), 14–15.)

Nach der Gleichung:



in welcher das Zink auch durch Blei ersetzt werden kann, hat Verfasser aus Rhodannatrium durch Schmelzen mit Zink im Muffelofen ca. 70% der theoretischen Menge an reinem Cyannatrium erhalten. Als Nebenprodukte entstehen dabei in geringer Menge das Doppelsalz von Zink- und Natriumcyanid, Natriumcyanat und -karbonat. Infolge des verhältnismässig billigen Preises der Rhodansalze, welche als Nebenprodukt der Gasfabrikation gewonnen werden, sind die Kosten des Prozesses mindestens 20 bis 30% niedriger, als bei dem jetzt gebräuchlichen Verfahren.

Rich. Meyer.

**Das Sulfocyan des Leuchtgases; seine Bildung und Verarbeitung,** von

J. V. ESOP. (*Chem. Ind.* (1892), 15, 6–10.)

Rhodanammonium bildet sich bei der Reinigung des Leuchtgases und wird aus den Gasreinigungsmassen gewonnen. Letztere werden mit Wasser extrahiert und die Lauge zur Krystallisation eingedampft oder vorteilhafter mit Kupfersulfat und schwefliger Säure als Kupferrhodanür gefällt, welches dann durch die wasserlöslichen Sulfide der Alkalien und Erden umgesetzt wird. Aus dem resultierenden Kupfersulfid wird durch Abrösten schweflige Säure gewonnen und Kupferoxyd regeneriert. Verfasser bespricht die Einzelheiten der Fabrikation.

Rich. Meyer.

**Bleiverarbeitung in der Bessemerbirne,** von B. RÖSING. (*Stahl u. Eisen.* 12, 370.)

Wichtige Versuche über das Abtreiben wie das Entzinken von Blei in der Bessemerbirne mit basischem Futter, die allen Anforderungen entsprechende Produkte liefern.

Rosenheim.

**Beitrag zur Chemie der Thomasschlacke,** von M. A. VON REIS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 229.)

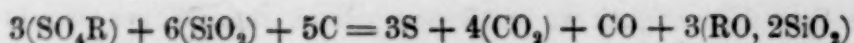
Verfasser stellt fest, dass die verschiedene Härte der Thomasschlacke einerseits von dem Verhältnis des Eisenoxydes zum Eisenoxydul, das in einer mürben Schlacke nicht gröfser ist wie 1:3, andererseits von der Menge ungebundenen Eisenoxydes abhängig ist. Bei der Bildung der Schlacke befinden sich in der Masse neben Phosphaten und Silikaten Verbindungen der Sesquioxyde vorwiegend mit Kalk. Diese Ferrate können bei langsamer Abkühlung der Schlacke nicht bestehen und erleiden eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung, wobei das fein verteilte Sesquioxyd die Masse mürbe macht. In schnell abgekühlten Schlacken oder in solchen, in denen ein grofser Überschufs von Eisenoxydul das Oxyd gebunden hält, findet die Zersetzung nicht statt.

Rosenheim.

**Über die chemische Stellung der Thonerde in Hochofenschlacken,** von

DR. KOSSMANN. (*Stahl u. Eisen.* 12, 270.)

Verfasser erklärt das Verhalten der Thonerde, in künstlichen Schlacken bald basisch, bald sauer zu wirken, durch die Existenz verschiedener Hydrate, die



siehe diese Zeitschr. 1,

Ref. sowie *Compt. rend.* 14, 296–298.

Hofmann.

**Über die fabrikmässige Darstellung der Leichtmetalle,** von CL. WINKLER.

(*Chem. Ztg.* 16, 349.)

F. W. Schmidt.

**Über die Herstellung von Cyaniden,** von J. PLAYFAIR. (*Soc. Chem. Ind.*

(1892), 14–15.)

Nach der Gleichung:



in welcher das Zink auch durch Blei ersetzt werden kann, hat Verfasser aus Rhodannatrium durch Schmelzen mit Zink im Muffelofen ca. 70% der theoretischen Menge an reinem Cyannatrium erhalten. Als Nebenprodukte entstehen dabei in geringer Menge das Doppelsalz von Zink- und Natriumcyanid, Natriumcyanat und -karbonat. Infolge des verhältnismässig billigen Preises der Rhodansalze, welche als Nebenprodukt der Gasfabrikation gewonnen werden, sind die Kosten des Prozesses mindestens 20 bis 30% niedriger, als bei dem jetzt gebräuchlichen Verfahren.

Rich. Meyer.

**Das Sulfocyan des Leuchtgases; seine Bildung und Verarbeitung,** von

J. V. ESOP. (*Chem. Ind.* (1892), 15, 6–10.)

Rhodanammonium bildet sich bei der Reinigung des Leuchtgases und wird aus den Gasreinigungsmassen gewonnen. Letztere werden mit Wasser extrahiert und die Lauge zur Krystallisation eingedampft oder vorteilhafter mit Kupfersulfat und schwefliger Säure als Kupferrhodanür gefällt, welches dann durch die wasserlöslichen Sulfide der Alkalien und Erden umgesetzt wird. Aus dem resultierenden Kupfersulfid wird durch Abrösten schweflige Säure gewonnen und Kupferoxyd regeneriert. Verfasser bespricht die Einzelheiten der Fabrikation.

Rich. Meyer.

**Bleiverarbeitung in der Bessemerbirne,** von B. RÖSING. (*Stahl u. Eisen.* 12, 370.)

Wichtige Versuche über das Abtreiben wie das Entzinken von Blei in der Bessemerbirne mit basischem Futter, die allen Anforderungen entsprechende Produkte liefern.

Rosenheim.

**Beitrag zur Chemie der Thomasschlacke,** von M. A. VON REIS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 229.)

Verfasser stellt fest, dass die verschiedene Härte der Thomasschlacke einerseits von dem Verhältnis des Eisenoxydes zum Eisenoxydul, das in einer mürben Schlacke nicht gröfser ist wie 1:3, andererseits von der Menge ungebundenen Eisenoxydes abhängig ist. Bei der Bildung der Schlacke befinden sich in der Masse neben Phosphaten und Silikaten Verbindungen der Sesquioxyde vorwiegend mit Kalk. Diese Ferrate können bei langsamer Abkühlung der Schlacke nicht bestehen und erleiden eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung, wobei das fein verteilte Sesquioxyd die Masse mürbe macht. In schnell abgekühlten Schlacken oder in solchen, in denen ein grofser Überschufs von Eisenoxydul das Oxyd gebunden hält, findet die Zersetzung nicht statt.

Rosenheim.

**Über die chemische Stellung der Thonerde in Hochofenschlacken,** von

DR. KOSSMANN. (*Stahl u. Eisen.* 12, 270.)

Verfasser erklärt das Verhalten der Thonerde, in künstlichen Schlacken bald basisch, bald sauer zu wirken, durch die Existenz verschiedener Hydrate, die

verschiedene Mengen von Kieselsäure zu binden im stande sind. Bei Erhöhung der Schmelztemperatur geht jedes Hydrat in das nächstniedrigere über, und es tritt eine Polymerisation der Thonerde ein, die nun einerseits nicht mehr so viel Säure sättigt wie vorher, andererseits selbst als Säure wirkt. *Rosenheim.*

**Über die Bestimmung der mineralischen Bestandteile der Pflanzenerde und ihre Rolle in der Landwirtschaft,** von BERTHELOT und G. ANDRÉ: (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 289—313.)

Für die Bodenanalyse werden vom Verfasser folgende erprobte Methoden empfohlen, bezüglich deren Details wir auf die Originalarbeit verweisen.

1. Wasser: *a.* Bestimmung der Gewichtsabnahme an der Luft; *b.* bei 110° C. *c.* Gesamtwasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse.

2. Kohlensäure: nach bekannter Methode.

3. Kohlenstoff: Verbrennung im Sauerstoffstrome und Bestimmung der unzersetzten Carbonate im Rückstand.

4. Stickstoff: *a.* Ammoniak vergl. *Ann. Chim. Phys.* [6], 11, 375; *b.* Nitratstickstoff: nach der von den Verfassern modifizierten SCHLÖSING'schen Methode; vergl. *Ann. Chim. Phys.* [6], 8, 15 und 16, 449; *c.* Stickstoff organisch gebunden: Glühen der Erde mit Natronkalk ist sowohl der DUMASS'schen wie der KJELDAHL'schen Methode vorzuziehen.

5. Wasserstoff und Sauerstoff organisch gebunden, können indirekt mit Zugrundelegung des N- resp. C-Gehaltes approximativ berechnet werden.

6. Phosphor: vergl. *Ann. Chim. Phys.* [6], 15, 129. *a.* Gesamtgehalt. Überführung in Phosphorsäure durch Glühen mit Salpeter oder im Luftstrom mit vorgelegter Schicht von Alkalicarbonat; *b.* Phosphate: Ausziehen mit verdünnter Säure; *c.* Phosphorsäure organisch gebunden: längeres Kochen mit Säure oder konzentrierter Kalilauge mit Abzug der unter *b.* gefundenen Menge.

7. Schwefel: *a.* Gesamtschwefel wie Phosphor; die Oxydationsmethoden auf nassem Wege empfehlen sich nicht; *b.* Sulfatschwefel: Extraktion mit verdünnter kalter Salzsäure. Behandeln des Barytniederschlags mit Flußsäure und Schwefelsäure; *c.* Sulfidschwefel (selten): Destillation mit Salzsäure; *d.* organisch gebundene Schwefelsäure wie bei Phosphorsäure; *b.*, *c.* und *d.* von *a.* abgezogen, ergeben den organisch fest gebundenen Schwefel.

8. Kieselsäure: Schmelzen mit Soda, Abscheidung der  $\text{SiO}_2$  mit Salzsäure, Behandeln derselben mit Flußsäure.

9. Alkalien und Oxyde: Vor der Bestimmung derselben ist es erforderlich die Kieselsäure mit Fluorammonium und Schwefelsäure zu entfernen; alle anderen Methoden sind mehr oder weniger ungenau. Die verbreitete Ansicht, die durch Säuren zersetzbaren Silikate lieferten den Pflanzen in der Hauptsache ihr Alkali, erscheint nicht gerechtfertigt. Die Assimilationswirkung der letzteren auf die Kieselsäure und die Alkalien des Bodens ist durchaus nicht analog der progressiv fortschreitenden Zersetzung der Silikate durch atmosphärische Einflüsse, sondern beruht auf spezifischen Reaktionen, deren Studium durch den Analytiker von großer Wichtigkeit für die Landwirtschaft erscheint. *Rich. Meyer.*

**Beiträge zur Geschichte der stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzenerde,** von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 314—330.)

Eine Studie über den Einfluss verdünnter Säuren und Alkalien auf die stick-

verschiedene Mengen von Kieselsäure zu binden im stande sind. Bei Erhöhung der Schmelztemperatur geht jedes Hydrat in das nächstniedrigere über, und es tritt eine Polymerisation der Thonerde ein, die nun einerseits nicht mehr so viel Säure sättigt wie vorher, andererseits selbst als Säure wirkt. *Rosenheim.*

**Über die Bestimmung der mineralischen Bestandteile der Pflanzenerde und ihre Rolle in der Landwirtschaft,** von BERTHELOT und G. ANDRÉ: (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 289—313.)

Für die Bodenanalyse werden vom Verfasser folgende erprobte Methoden empfohlen, bezüglich deren Details wir auf die Originalarbeit verweisen.

1. Wasser: *a.* Bestimmung der Gewichtsabnahme an der Luft; *b.* bei 110° C. *c.* Gesamtwasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse.

2. Kohlensäure: nach bekannter Methode.

3. Kohlenstoff: Verbrennung im Sauerstoffstrome und Bestimmung der unzersetzten Carbonate im Rückstand.

4. Stickstoff: *a.* Ammoniak vergl. *Ann. Chim. Phys.* [6], 11, 375; *b.* Nitratstickstoff: nach der von den Verfassern modifizierten SCHLÖSING'schen Methode; vergl. *Ann. Chim. Phys.* [6], 8, 15 und 16, 449; *c.* Stickstoff organisch gebunden: Glühen der Erde mit Natronkalk ist sowohl der DUMASS'schen wie der KJELDAHL'schen Methode vorzuziehen.

5. Wasserstoff und Sauerstoff organisch gebunden, können indirekt mit Zugrundelegung des N- resp. C-Gehaltes approximativ berechnet werden.

6. Phosphor: vergl. *Ann. Chim. Phys.* [6], 15, 129. *a.* Gesamtgehalt. Überführung in Phosphorsäure durch Glühen mit Salpeter oder im Luftstrom mit vorgelegter Schicht von Alkalicarbonat; *b.* Phosphate: Ausziehen mit verdünnter Säure; *c.* Phosphorsäure organisch gebunden: längeres Kochen mit Säure oder konzentrierter Kalilauge mit Abzug der unter *b.* gefundenen Menge.

7. Schwefel: *a.* Gesamtschwefel wie Phosphor; die Oxydationsmethoden auf nassem Wege empfehlen sich nicht; *b.* Sulfatschwefel: Extraktion mit verdünnter kalter Salzsäure. Behandeln des Barytniederschlags mit Flusssäure und Schwefelsäure; *c.* Sulfidschwefel (selten): Destillation mit Salzsäure; *d.* organisch gebundene Schwefelsäure wie bei Phosphorsäure; *b.*, *c.* und *d.* von *a.* abgezogen, ergeben den organisch fest gebundenen Schwefel.

8. Kieselsäure: Schmelzen mit Soda, Abscheidung der  $\text{SiO}_2$  mit Salzsäure, Behandeln derselben mit Flusssäure.

9. Alkalien und Oxyde: Vor der Bestimmung derselben ist es erforderlich die Kieselsäure mit Fluorammonium und Schwefelsäure zu entfernen; alle anderen Methoden sind mehr oder weniger ungenau. Die verbreitete Ansicht, die durch Säuren zersetzbaren Silikate lieferten den Pflanzen in der Hauptsache ihr Alkali, erscheint nicht gerechtfertigt. Die Assimilationswirkung der letzteren auf die Kieselsäure und die Alkalien des Bodens ist durchaus nicht analog der progressiv fortschreitenden Zersetzung der Silikate durch atmosphärische Einflüsse, sondern beruht auf spezifischen Reaktionen, deren Studium durch den Analytiker von großer Wichtigkeit für die Landwirtschaft erscheint. *Rich. Meyer.*

**Beiträge zur Geschichte der stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzenerde,** von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 314—330.)

Eine Studie über den Einfluss verdünnter Säuren und Alkalien auf die stick-

stoffhaltigen organischen Substanzen des Bodens in Beziehung auf die analoge Einwirkung der Carbonate, der freien Kohlensäure und der in den Pflanzen gebildeten Säuren auf die Assimilierbarkeit des unlöslichen Stickstoffs der Pflanzen erde. Bezüglich der Details muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

*Rich. Meyer.*

**Neue Beobachtungen über die flüchtigen stickstoffhaltigen Verbindungen der Pflanzenerde,** von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 330—334.)

Ein Kilogramm stickstoffarmer thonhaltiger Sand wurde unter einer Glasglocke fünf Monate hindurch neben verdünnter Schwefelsäure stehen gelassen und die erste Hälfte der Zeit fortgesetzt bewässert. In dem verdampften Wasser, sowie in der Schwefelsäure wurde das Ammoniak und nach Fällung desselben der in flüchtigen organischen Substanzen gebundene Stickstoff bestimmt; dabei zeigte sich, daß sich in der Bewässerungsperiode von 2½ Monaten 2 mg Stickstoff verflüchtigt hatten, und zwar der größte Teil als „organischer“ Stickstoff, während bei früheren Versuchen mit 20 mal stickstoffreicherer Ackererde der ammoniakalische Stickstoff dominierte. Wurde die Bewässerung ausgesetzt, so konnten nur Spuren flüchtiger Stickstoffverbindungen konstatiert werden. Verfasser schreibt das Auftreten derselben dem Einflusse von Mikroben und niederen Pflanzengattungen zu, welche in allen Erden vorhanden sind.

*Rich. Meyer.*

**Über den der Erde eigentümlichen Geruch,** von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 334—336.)

Verfasser haben durch Destillation von 3 kg feuchter Wiesenerde im Wasserbade ein Destillat erhalten, welches konzentriert den charakteristischen Geruch der Erde nach Regenfällen in hohem Maße besaß. Das demselben zu Grunde liegende Prinzip ist aus der wässerigen Lösung mit Pottasche als harzige Substanz fällbar. Dieselbe reagiert neutral, ihr Geruch ist stark kampherartig, sie giebt die Jodoformreaktion; mit Kalilauge erhitzt, tritt der Geruch nach Aldehydharz auf, ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert. Verfasser halten diesen Stoff für ein Sekretionsprodukt mikroskopischer Algen.

*Rich. Meyer.*

**Über die Natur der Schwefelverbindungen, des Bodens,** von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 336—41.)

Die Abhandlung giebt mehrere Bestimmungen des organisch gebundenen, sowie des Sulfatschwefels, verschiedener Bodenarten mit kritischer Beleuchtung der für diesen Zweck dienenden analytischen Methoden und stellt das Verhältnis zwischen dem Gehalt der Erden an organischem Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel fest, um damit das Verhältnis zu vergleichen, in welchem sich dieselben Elemente in tierischen Stoffen (Albumin- und Fibrinstoffen) finden. Die Resultate sind nach Ansicht der Verfasser sowohl pflanzenphysiologisch als auch für die Praxis der Landwirtschaft von großer Bedeutung.

*Rich. Meyer.*

**Über die Rolle, welche der Schwefel in den Pflanzen spielt,** von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 341—363.)

Die Abhandlung ist von vorwiegend physiologischem Interesse; sie enthält eine große Reihe von Bestimmungen des organisch gebundenen, sowie des Sulfatschwefels in verschiedenen Pflanzenspezies während der aufeinanderfolgenden Stadien der Entwicklung. Bezüglich der analytischen Methoden vergleiche auch *Ann. Chim. Phys.* [6] 25, 121 u. 25, 305.

*Rich. Meyer.*

stoffhaltigen organischen Substanzen des Bodens in Beziehung auf die analoge Einwirkung der Carbonate, der freien Kohlensäure und der in den Pflanzen gebildeten Säuren auf die Assimilierbarkeit des unlöslichen Stickstoffs der Pflanzen erde. Bezüglich der Details muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

*Rich. Meyer.*

**Neue Beobachtungen über die flüchtigen stickstoffhaltigen Verbindungen der Pflanzenerde,** von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 330—334.)

Ein Kilogramm stickstoffarmer thonhaltiger Sand wurde unter einer Glasglocke fünf Monate hindurch neben verdünnter Schwefelsäure stehen gelassen und die erste Hälfte der Zeit fortgesetzt bewässert. In dem verdampften Wasser, sowie in der Schwefelsäure wurde das Ammoniak und nach Fällung desselben der in flüchtigen organischen Substanzen gebundene Stickstoff bestimmt; dabei zeigte sich, daß sich in der Bewässerungsperiode von 2½ Monaten 2 mg Stickstoff verflüchtigt hatten, und zwar der größte Teil als „organischer“ Stickstoff, während bei früheren Versuchen mit 20 mal stickstoffreicherer Ackererde der ammoniakalische Stickstoff dominierte. Wurde die Bewässerung ausgesetzt, so konnten nur Spuren flüchtiger Stickstoffverbindungen konstatiert werden. Verfasser schreibt das Auftreten derselben dem Einflusse von Mikroben und niederen Pflanzengattungen zu, welche in allen Erden vorhanden sind.

*Rich. Meyer.*

**Über den der Erde eigentümlichen Geruch,** von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 334—336.)

Verfasser haben durch Destillation von 3 kg feuchter Wiesenerde im Wasserbade ein Destillat erhalten, welches konzentriert den charakteristischen Geruch der Erde nach Regenfällen in hohem Maße besaß. Das demselben zu Grunde liegende Prinzip ist aus der wässerigen Lösung mit Pottasche als harzige Substanz fällbar. Dieselbe reagiert neutral, ihr Geruch ist stark kampherartig, sie giebt die Jodoformreaktion; mit Kalilauge erhitzt, tritt der Geruch nach Aldehydharz auf, ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert. Verfasser halten diesen Stoff für ein Sekretionsprodukt mikroskopischer Algen.

*Rich. Meyer.*

**Über die Natur der Schwefelverbindungen, des Bodens,** von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 336—41.)

Die Abhandlung giebt mehrere Bestimmungen des organisch gebundenen, sowie des Sulfatschwefels, verschiedener Bodenarten mit kritischer Beleuchtung der für diesen Zweck dienenden analytischen Methoden und stellt das Verhältnis zwischen dem Gehalt der Erden an organischem Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel fest, um damit das Verhältnis zu vergleichen, in welchem sich dieselben Elemente in tierischen Stoffen (Albumin- und Fibrinstoffen) finden. Die Resultate sind nach Ansicht der Verfasser sowohl pflanzenphysiologisch als auch für die Praxis der Landwirtschaft von großer Bedeutung.

*Rich. Meyer.*

**Über die Rolle, welche der Schwefel in den Pflanzen spielt,** von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 341—363.)

Die Abhandlung ist von vorwiegend physiologischem Interesse; sie enthält eine große Reihe von Bestimmungen des organisch gebundenen, sowie des Sulfatschwefels in verschiedenen Pflanzenspezies während der aufeinanderfolgenden Stadien der Entwicklung. Bezüglich der analytischen Methoden vergleiche auch *Ann. Chim. Phys.* [6] 25, 121 u. 25, 305.

*Rich. Meyer.*

**Untersuchungen über die Humussubstanzen**, von BERTHELOT und R. ANDRÉ.  
(*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 364—403.)

**Kalorimetrische Untersuchungen über die Humussäure aus Zucker**, von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 403—420.)

**Über die spontane Oxydation der Humussäure und der Pflanzenerde.**  
*Ann. Chim. Phys.* von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 420—422.)  
Rich. Meyer.

**Ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Meerwassers an der Küste von Holland**, von H. W. BAKHUIS ROZEBOOM. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10. 91) bietet fast ausschließlich balneologisches Interesse.  
F. W. Schmidt.

## Mineralogie und Krystallographie.

**Mineralogische Mitteilungen**, von F. PISANI. (*Bull. soc. franç. de Min.* 15 47—49.)

Der Arbeit entnehmen wir folgende Analysen:

1. Idokras von Settimo (rhätische Alpen)

	Sauerstoff	Verhältnis
SiO <sub>2</sub> 39.0	20.80	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 14.3	6.65	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.8	0.35	
CaO 37.4	10.70	2
MgO 6.7	2.67	
MnO Spuren.		
Verlust beim Glühen 0.9		
100.1		

2. Pyromelin von Zermatt

	Sauerstoff	Verhältnis
SO <sub>3</sub> 28.7	17.3	3
NiO 18.5	3.9	1
MgO 6.5	2.6	
H <sub>2</sub> O 46.5	41.5	7
100.2		

3. Magnesiahaltiges Nickel-Eisensilikat von Neu-Kaledonien

	Sauerstoff	Verhältnis
SiO <sub>2</sub> 33.0	17.6	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 18.5	5.5	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.5	0.7	
NiO 26.3	5.6	3
MgO 8.0	3.2	
H <sub>2</sub> O 14.0	12.4	4

Hofmann.

**Analyse der Meteoriten von Jelica**, von S. M. LOSANITSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 876—880.)

Der am 19. November 1889 niedergefallene Meteorit von Jelica bildete eine graue Masse mit braunen Einschlüssen, welche beide aus Troilit, Nickel-Eisen,

**Untersuchungen über die Humussubstanzen**, von BERTHELOT und R. ANDRÉ.  
(*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 364—403.)

**Kalorimetrische Untersuchungen über die Humussäure aus Zucker**, von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 403—420.)

**Über die spontane Oxydation der Humussäure und der Pflanzenerde.**  
*Ann. Chim. Phys.* von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 420—422.)  
Rich. Meyer.

**Ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Meerwassers an der Küste von Holland**, von H. W. BAKHUIS ROZEBOOM. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10. 91) bietet fast ausschließlich balneologisches Interesse.  
F. W. Schmidt.

## Mineralogie und Krystallographie.

**Mineralogische Mitteilungen**, von F. PISANI. (*Bull. soc. franç. de Min.* 15 47—49.)

Der Arbeit entnehmen wir folgende Analysen:

1. Idokras von Settimo (rhätische Alpen)

	Sauerstoff	Verhältnis
SiO <sub>2</sub> 39.0	20.80	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 14.3	6.65	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.8	0.35	
CaO 37.4	10.70	2
MgO 6.7	2.67	
MnO Spuren.		
Verlust beim Glühen 0.9		
100.1		

2. Pyromelin von Zermatt

	Sauerstoff	Verhältnis
SO <sub>3</sub> 28.7	17.3	3
NiO 18.5	3.9	1
MgO 6.5	2.6	
H <sub>2</sub> O 46.5	41.5	7
100.2		

3. Magnesiahaltiges Nickel-Eisensilikat von Neu-Kaledonien

	Sauerstoff	Verhältnis
SiO <sub>2</sub> 33.0	17.6	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 18.5	5.5	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.5	0.7	
NiO 26.3	5.6	3
MgO 8.0	3.2	
H <sub>2</sub> O 14.0	12.4	4

Hofmann.

**Analyse der Meteoriten von Jelica**, von S. M. LOSANITSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 876—880.)

Der am 19. November 1889 niedergefallene Meteorit von Jelica bildete eine graue Masse mit braunen Einschlüssen, welche beide aus Troilit, Nickel-Eisen,

Chromit, durch HCl zersetzbaren Ortho- und unzersetzlichen Meta-Silikaten bestanden.

Moraht.

**Über die Untersuchung von Antimonmineralien**, von AD. CARNOT. (*Compt. rend.* 114, 587—590.)

Zur Vermeidung der Ungenauigkeit bei Untersuchung von Antimonerzen auf trockenem Wege wird das Antimon in Salzsäure gelöst, durch Zinn gefällt und gewogen. Schwefelerze werden unter Vermeidung des Kochens wiederholt mit konzentrierter Salzsäure behandelt, schliesslich mit Salzsäure und etwas Salpetersäure gekocht, filtriert, das verdünnte Filtrat mit Zinnblech reduziert und das mit Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschene Antimon gewogen. Oxyderze werden durch Schwefelwasserstoff in Sulfide verwandelt und wie oben behandelt. Anwesenheit von Eisen und Zink ist ohne Einfluss; bei Gegenwart von Blei wird das ausgeschiedene Antimon mit gelbem Schwefelnatrium bei 60° behandelt, wobei das Antimon gelöst wird, während Schwefelblei hinterbleibt und gewogen werden kann.

Moraht.

**Bemerkung zur Prüfung der Antimonmineralien**, von M. AD. CARNOT. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 219—223.)

Siehe voraufgehendes Referat.

Hofmann.

**Über die Bestimmung des Schmelzpunktes von Mineralien**, von J. JOLY. (*Chem. News.* 65, 1, 16, 30, 41.)

JOLY benutzt zu diesem Zweck einen Apparat, den er Meldometer nennt und dessen Einrichtung im Originale nachzusehen ist. Die Methode erscheint hauptsächlich deshalb empfehlenswert, weil zur Ausführung der Bestimmungen nur geringe Substanzmengen notwendig sind, und genau, da das Schmelzen mit dem Mikroskope beobachtet wird; selbstverständlich lässt sich die Methode auch mit Vorteil bei hochschmelzenden chemischen Substanzen verwenden. Ausserdem kann das Meldometer dazu dienen, Beschläge von Metalloxyden u. s. w., die sonst auf Kohle mit dem Lötrohr untersucht werden, auf einfache und reinliche Weise zu beobachten, ebenso wie seiner Anwendung an Stelle des Lötrohrs, um gefärbte Phosphorsalz- oder Boraxperlen zu erhalten, der Vorzug gröfserer Reinlichkeit zur Seite steht.

F. W. Schmidt.

**Über die Einwirkung des Salmiaks bei Dissoziationstemperatur auf Silikate**, von E. A. SCHNEIDER und F. W. CLARKE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 883—886.)

Wie die Einwirkung dissoziierenden Salmiaks auf viele Silikate ergab, ist diese Reaktion wahrscheinlich als Erkennungsmittel für die Gruppe MgOH in Silikaten anwendbar. Näheres siehe *diese Zeitschr.* 1, 345.

Moraht.

---

### Berichtigung.

In der Abhandlung von T. E. THORPE, *diese Zeitschr.* 1, 318, ist zu lesen auf pag. 319, 7. Zeile von unten, „ungestraft“ anstatt „mit unreinem Material“ (with impunity anstatt with impurity) und auf pag. 323, 3. und 4. Zeile von unten, „aufgedreht“ anstatt „zurückgeschlagen“.

---

Chromit, durch HCl zersetzbaren Ortho- und unzersetzlichen Meta-Silikaten bestanden.

Moraht.

**Über die Untersuchung von Antimonmineralien**, von AD. CARNOT. (*Compt. rend.* 114, 587—590.)

Zur Vermeidung der Ungenauigkeit bei Untersuchung von Antimonerzen auf trockenem Wege wird das Antimon in Salzsäure gelöst, durch Zinn gefällt und gewogen. Schwefelerze werden unter Vermeidung des Kochens wiederholt mit konzentrierter Salzsäure behandelt, schliesslich mit Salzsäure und etwas Salpetersäure gekocht, filtriert, das verdünnte Filtrat mit Zinnblech reduziert und das mit Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschene Antimon gewogen. Oxyderze werden durch Schwefelwasserstoff in Sulfide verwandelt und wie oben behandelt. Anwesenheit von Eisen und Zink ist ohne Einfluss; bei Gegenwart von Blei wird das ausgeschiedene Antimon mit gelbem Schwefelnatrium bei 60° behandelt, wobei das Antimon gelöst wird, während Schwefelblei hinterbleibt und gewogen werden kann.

Moraht.

**Bemerkung zur Prüfung der Antimonmineralien**, von M. AD. CARNOT. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 219—223.)

Siehe voraufgehendes Referat.

Hofmann.

**Über die Bestimmung des Schmelzpunktes von Mineralien**, von J. JOLY. (*Chem. News.* 65, 1, 16, 30, 41.)

JOLY benutzt zu diesem Zweck einen Apparat, den er Meldometer nennt und dessen Einrichtung im Originale nachzusehen ist. Die Methode erscheint hauptsächlich deshalb empfehlenswert, weil zur Ausführung der Bestimmungen nur geringe Substanzmengen notwendig sind, und genau, da das Schmelzen mit dem Mikroskope beobachtet wird; selbstverständlich lässt sich die Methode auch mit Vorteil bei hochschmelzenden chemischen Substanzen verwenden. Ausserdem kann das Meldometer dazu dienen, Beschläge von Metalloxyden u. s. w., die sonst auf Kohle mit dem Lötrohr untersucht werden, auf einfache und reinliche Weise zu beobachten, ebenso wie seiner Anwendung an Stelle des Lötrohrs, um gefärbte Phosphorsalz- oder Boraxperlen zu erhalten, der Vorzug gröfserer Reinlichkeit zur Seite steht.

F. W. Schmidt.

**Über die Einwirkung des Salmiaks bei Dissoziationstemperatur auf Silikate**, von E. A. SCHNEIDER und F. W. CLARKE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 883—886.)

Wie die Einwirkung dissoziierenden Salmiaks auf viele Silikate ergab, ist diese Reaktion wahrscheinlich als Erkennungsmittel für die Gruppe MgOH in Silikaten anwendbar. Näheres siehe *diese Zeitschr.* 1, 345.

Moraht.

---

### Berichtigung.

In der Abhandlung von T. E. THORPE, *diese Zeitschr.* 1, 318, ist zu lesen auf pag. 319, 7. Zeile von unten, „ungestraft“ anstatt „mit unreinem Material“ (with impunity anstatt with impurity) und auf pag. 323, 3. und 4. Zeile von unten, „aufgedreht“ anstatt „zurückgeschlagen“.

---

## Ueber die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden.

Von

GERHARD KRÜSS und HERMANN MORAHT.

Die bekannte Eisenrhodanreaktion ist im Laufe der letzten zwei Jahre wiederholt Gegenstand lebhafter Diskussion gewesen. Die Verfasser<sup>1</sup> wollten sich zur Bestimmung geringer Eisenmengen vor einiger Zeit des von K. v. VIERORDT<sup>2</sup> vorgeschlagenen spektrophotometrischen Weges bedienen und unter Benutzung der VIERORDT'schen Konstanten  $A$  für das Lichtabsorptionsvermögen des Eisenrhodanides quantitative Eisenbestimmungen ausführen. Eine gröfsere Reihe von Versuchen zeigte uns, wie diese Methode zu unrichtigen Resultaten führt, da das Lichtschwächungsvermögen zweier Rhodaneisenlösungen für irgend eine Spektralregion nicht proportional ist den Konzentrationen dieser Lösungen. Nicht nur Säuren oder Salzlösungen, sondern auch Wasser bewirkt nach Versuchen der Verfasser Dissoziation der rotgefärbten Eisenverbindung.

Vor einem Jahre verfolgte G. MAGNANINI<sup>3</sup> dieselbe Eisenreaktion mittelst quantitativer Spektralanalyse und erhielt Resultate, welche die Dissoziierbarkeit der gefärbten Eisenrhodanverbindung durch Wasser bestätigen und hierdurch gleichfalls gegen die Möglichkeit der Eisenbestimmung auf spektrophotometrischem Wege sprechen. Auch M. J. RIBAN<sup>4</sup> führte die von uns vorgenommenen Messungen des Rhodaneisenspektrums in kritischer Weise durch und kam zu den gleichen Resultaten.

Was die analytische Seite der Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden anbetrifft, so scheinen die Ergebnisse der Versuche RIBANS, sowie der Verfasser, den Beobachtungen, welche vor kurzem M. L. LAPICQUE<sup>5</sup> „sur le dosage colorimétrique du fer“ veröffentlichte, allerdings zu widersprechen. Es stellte LAPICQUE seine Resultate auch in einen gewissen Gegensatz zu

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* **260**, 193.

<sup>2</sup> *Die Anwendung des Spektralapparates*, Tübingen (1873) 146.

<sup>3</sup> *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei* **7**, 104—112, sowie *Zeitschr. physik. Chem.* **8**, 1.

<sup>4</sup> *Bull. soc. chim.* [3] **6**, 916 und [3] **7**, 199.

<sup>5</sup> *Bull. soc. chim.* [3] **7**, 113.

## Ueber die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden.

Von

GERHARD KRÜSS und HERMANN MORAHT.

Die bekannte Eisenrhodanreaktion ist im Laufe der letzten zwei Jahre wiederholt Gegenstand lebhafter Diskussion gewesen. Die Verfasser<sup>1</sup> wollten sich zur Bestimmung geringer Eisenmengen vor einiger Zeit des von K. v. VIERORDT<sup>2</sup> vorgeschlagenen spektrophotometrischen Weges bedienen und unter Benutzung der VIERORDT'schen Konstanten  $A$  für das Lichtabsorptionsvermögen des Eisenrhodanides quantitative Eisenbestimmungen ausführen. Eine gröfsere Reihe von Versuchen zeigte uns, wie diese Methode zu unrichtigen Resultaten führt, da das Lichtschwächungsvermögen zweier Rhodaneisenlösungen für irgend eine Spektralregion nicht proportional ist den Konzentrationen dieser Lösungen. Nicht nur Säuren oder Salzlösungen, sondern auch Wasser bewirkt nach Versuchen der Verfasser Dissoziation der rotgefärbten Eisenverbindung.

Vor einem Jahre verfolgte G. MAGNANINI<sup>3</sup> dieselbe Eisenreaktion mittelst quantitativer Spektralanalyse und erhielt Resultate, welche die Dissoziierbarkeit der gefärbten Eisenrhodanverbindung durch Wasser bestätigen und hierdurch gleichfalls gegen die Möglichkeit der Eisenbestimmung auf spektrophotometrischem Wege sprechen. Auch M. J. RIBAN<sup>4</sup> führte die von uns vorgenommenen Messungen des Rhodaneisenspektrums in kritischer Weise durch und kam zu den gleichen Resultaten.

Was die analytische Seite der Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden anbetrifft, so scheinen die Ergebnisse der Versuche RIBANS, sowie der Verfasser, den Beobachtungen, welche vor kurzem M. L. LAPICQUE<sup>5</sup> „sur le dosage colorimétrique du fer“ veröffentlichte, allerdings zu widersprechen. Es stellte LAPICQUE seine Resultate auch in einen gewissen Gegensatz zu

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* **260**, 193.

<sup>2</sup> *Die Anwendung des Spektralapparates*, Tübingen (1873) 146.

<sup>3</sup> *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei* **7**, 104—112, sowie *Zeitschr. physik. Chem.* **8**, 1.

<sup>4</sup> *Bull. soc. chim.* [3] **6**, 916 und [3] **7**, 199.

<sup>5</sup> *Bull. soc. chim.* [3] **7**, 113.

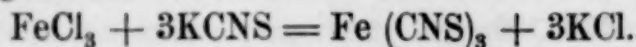
unseren Resultaten; jedoch liegt hier, wie es scheint, eine nicht genügend scharfe Unterscheidung zwischen den Gebieten der Kolorimetrie und Spektrokolorimetrie, oder richtiger bezeichnet Spektrophotometrie vor. Nach unseren früheren Versuchen kamen wir lediglich zu dem Schluss, daß eine „spektrophotometrische“ Eisen-, beziehungsweise Rhodanbestimmung bis jetzt nicht durchführbar sei. M. L. LAPICQUE bedient sich nun gar nicht der Spektrokolorimetrie, sondern gewöhnlicher Kolorimetrie, und findet, daß man geringe Eisenmengen durch Vergleich mit Normalfarben kolorimetrisch unter Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen, wie Verwendung konstanter Mengen von Rhodansalz und von Wasser, in der That ziemlich gut ermitteln kann. Zugleich geht auch aus der LAPICQUESchen Untersuchung hervor, daß im anderen Falle aus der Gesamtfarbe der Eisenrhodanlösung nicht auf den Gehalt an Eisen geschlossen werden kann. Dieses müßte der Fall sein, wenn auf diese Lösungen das Grundgesetz der quantitativen Spektralanalyse

$$e : e' = c : c'$$

anwendbar wäre, und somit bestätigen die LAPICQUESchen Versuche nur unser früheres Resultat, daß auf spektrophotometrischem Wege eine quantitative Eisenbestimmung bis jetzt noch nicht durchführbar ist.

Auf kolorimetrischem Wege kann man ohne Zweifel bei einiger Vorsicht die Ermittlung geringer Eisenmengen vornehmen; so bedienten sich auch F. MYLIUS und F. FOERSTER<sup>1</sup> noch vor kurzem der Rhodanreaktion zur kolorimetrischen Eisenbestimmung. Es ist erforderlich, die zu vergleichenden Lösungen durch Hinzufügen gleicher Mengen von Rhodansalz, Salzsäure und gleicher Mengen von Wasser auf dem gleichen Dissoziationszustande zu erhalten. Nachdem hierdurch der analytische Wert obiger Eisenreaktion festgestellt ist, möchten wir noch kurz den Verlauf der Einwirkung von löslichen Rhodaniden auf Ferrisalze in theoretischer Hinsicht erörtern.

Es ist ja bekannt, wie diese Reaktion zumeist durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Nachdem es uns gelungen war, nur durch Versetzen von Ferrirhodanid mit überschüssigem Rhodankalium und Krystallisieren ein

<sup>1</sup> Ber. deutsch chem. Ges. 25, 675.

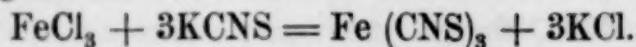
unseren Resultaten; jedoch liegt hier, wie es scheint, eine nicht genügend scharfe Unterscheidung zwischen den Gebieten der Kolorimetrie und Spektrokolorimetrie, oder richtiger bezeichnet Spektrophotometrie vor. Nach unseren früheren Versuchen kamen wir lediglich zu dem Schluss, daß eine „spektrophotometrische“ Eisen-, beziehungsweise Rhodanbestimmung bis jetzt nicht durchführbar sei. M. L. LAPICQUE bedient sich nun gar nicht der Spektrokolorimetrie, sondern gewöhnlicher Kolorimetrie, und findet, daß man geringe Eisenmengen durch Vergleich mit Normalfarben kolorimetrisch unter Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen, wie Verwendung konstanter Mengen von Rhodansalz und von Wasser, in der That ziemlich gut ermitteln kann. Zugleich geht auch aus der LAPICQUESchen Untersuchung hervor, daß im anderen Falle aus der Gesamtfarbe der Eisenrhodanlösung nicht auf den Gehalt an Eisen geschlossen werden kann. Dieses müßte der Fall sein, wenn auf diese Lösungen das Grundgesetz der quantitativen Spektralanalyse

$$e : e' = c : c'$$

anwendbar wäre, und somit bestätigen die LAPICQUESchen Versuche nur unser früheres Resultat, daß auf spektrophotometrischem Wege eine quantitative Eisenbestimmung bis jetzt noch nicht durchführbar ist.

Auf kolorimetrischem Wege kann man ohne Zweifel bei einiger Vorsicht die Ermittlung geringer Eisenmengen vornehmen; so bedienten sich auch F. MYLIUS und F. FOERSTER<sup>1</sup> noch vor kurzem der Rhodanreaktion zur kolorimetrischen Eisenbestimmung. Es ist erforderlich, die zu vergleichenden Lösungen durch Hinzufügen gleicher Mengen von Rhodansalz, Salzsäure und gleicher Mengen von Wasser auf dem gleichen Dissoziationszustande zu erhalten. Nachdem hierdurch der analytische Wert obiger Eisenreaktion festgestellt ist, möchten wir noch kurz den Verlauf der Einwirkung von löslichen Rhodaniden auf Ferrisalze in theoretischer Hinsicht erörtern.

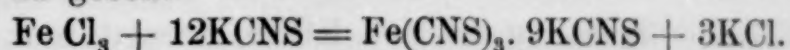
Es ist ja bekannt, wie diese Reaktion zumeist durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Nachdem es uns gelungen war, nur durch Versetzen von Ferrirhodanid mit überschüssigem Rhodankalium und Krystallisieren ein

<sup>1</sup> Ber. deutsch chem. Ges. 25, 675.

aus Wasser umkrystallisierbares Doppelsalz  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$  zu erhalten, und da man bei der Vornahme der Rhodanreaktion Ferrisalz auch mit einem Überschuß von Rhodanid versetzen soll, waren wir geneigt, der Reaktion durch folgende Gleichung Ausdruck zu geben:

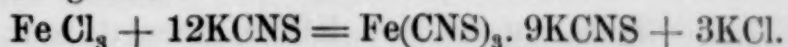


Nachdem die Theorie der elektrolytischen Dissoziation verdünnter Salzlösungen wohl mit Recht mehr und mehr Anerkennung gefunden hat, muß man obige Reaktion so auffassen, daß stets ein Teil von  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , bzw.  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$  sich im Zustande der Dissoziation befindet; man benutzt ja diese Reaktion zum Nachweis, oder zur Bestimmung zumeist geringer Mengen von Eisen, arbeitet also in sehr verdünnter Lösung. Es stimmt diese Auffassung auch überein damit, daß Verfasser früher das Lichtabsorptionsvermögen gefärbter Eisenrhodanidlösungen nicht proportional der Konzentration fanden. Auffällig war es uns gewesen, daß wir bei unserer ersten Untersuchung über diesen Gegenstand das Maximum der Dunkel-färbung jedoch gerade bei Zusatz von 12 Molekülen Alkalirhodanid zu 1 Molekul Ferrisalz eintreten sahen. MAGNANINI dagegen konnte diese Beobachtung nicht bestätigen und fand wachsende Rotfärbung mit wachsendem Zusatz löslichen Rhodanids zu sehr verdünnten Ferrisalz-lösungen (in den von ihm hervorgehobenen Messungen benutzte er 2 oder 1 ccm einer  $\frac{1}{10}$  Normal-Eisenchloridlösung<sup>1</sup> in 100 ccm der untersuchten Lösung, d. h. nur 0.0112, bzw. 0.0056 g Fe in 100 ccm) bis weit über das von uns gefundene Maß des Zusatzes von 12 Molekülen zu 1 Mol. Fe. Von vornherein erscheint dieses Resultat nach der Dissoziationshypothese einsehbar, weshalb wir durch erneute Versuche nach dem Grunde des vorliegenden Widerspruchs forschten.

Wir hatten die spektrophotometrischen Messungen früher in der Region  $\lambda$  589.2 —  $\lambda_1$  583.7 vorgenommen. MAGNANINI schlägt vor, dem Rot näherliegende Regionen zu wählen; so hat er im Felde  $\lambda = 629 - 617$  gemessen. Allerdings ist in diesen Regionen die Absorption des Lichtes durch die rote Eisenverbindung geringer, als in dem von uns benutzten Spektralfeld; man kann also mit besser meßbaren Intensitäten arbeiten. Jedoch ist das menschliche Auge im Durchschnitt für Intensitätsmessungen roten Lichtes am aller-

<sup>1</sup> Zeitschr. physik. Chem. 8, 2 ist irrtümlich angegeben:  $\frac{1}{1}$  Normal-Ferrichloridlösung.

aus Wasser umkrystallisierbares Doppelsalz  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$  zu erhalten, und da man bei der Vornahme der Rhodanreaktion Ferrisalz auch mit einem Überschufs von Rhodanid versetzen soll, waren wir geneigt, der Reaktion durch folgende Gleichung Ausdruck zu geben:



Nachdem die Theorie der elektrolytischen Dissoziation verdünnter Salzlösungen wohl mit Recht mehr und mehr Anerkennung gefunden hat, muß man obige Reaktion so auffassen, daß stets ein Teil von  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , bzw.  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$  sich im Zustande der Dissoziation befindet; man benutzt ja diese Reaktion zum Nachweis, oder zur Bestimmung zumeist geringer Mengen von Eisen, arbeitet also in sehr verdünnter Lösung. Es stimmt diese Auffassung auch überein damit, daß Verfasser früher das Lichtabsorptionsvermögen gefärbter Eisenrhodanidlösungen nicht proportional der Konzentration fanden. Auffällig war es uns gewesen, daß wir bei unserer ersten Untersuchung über diesen Gegenstand das Maximum der Dunkel-färbung jedoch gerade bei Zusatz von 12 Molekülen Alkalirhodanid zu 1 Molekul Ferrisalz eintreten sahen. MAGNANINI dagegen konnte diese Beobachtung nicht bestätigen und fand wachsende Rotfärbung mit wachsendem Zusatz löslichen Rhodanids zu sehr verdünnten Ferrisalz-lösungen (in den von ihm hervorgehobenen Messungen benutzte er 2 oder 1 ccm einer  $\frac{1}{10}$  Normal-Eisenchloridlösung<sup>1</sup> in 100 ccm der untersuchten Lösung, d. h. nur 0.0112, bzw. 0.0056 g Fe in 100 ccm) bis weit über das von uns gefundene Maß des Zusatzes von 12 Molekülen zu 1 Mol. Fe. Von vornherein erscheint dieses Resultat nach der Dissoziationshypothese einsehbar, weshalb wir durch erneute Versuche nach dem Grunde des vorliegenden Widerspruchs forschten.

Wir hatten die spektrophotometrischen Messungen früher in der Region  $\lambda$  589.2 —  $\lambda_1$  583.7 vorgenommen. MAGNANINI schlägt vor, dem Rot näherliegende Regionen zu wählen; so hat er im Felde  $\lambda = 629 - 617$  gemessen. Allerdings ist in diesen Regionen die Absorption des Lichtes durch die rote Eisenverbindung geringer, als in dem von uns benutzten Spektralfeld; man kann also mit besser meßbaren Intensitäten arbeiten. Jedoch ist das menschliche Auge im Durchschnitt für Intensitätsmessungen roten Lichtes am aller-

<sup>1</sup> Zeitschr. physik. Chem. 8, 2 ist irrtümlich angegeben:  $\frac{1}{1}$  Normal-Ferrichloridlösung.

unempfindlichsten. Wir fanden zunächst, daß sich eine rein rote Region von mittlerer Wellenlänge  $\lambda = 656.2$  für unser Auge als absolut unbrauchbar zu verlässlichen Messungen erwies. Deshalb mußten wir uns darauf beschränken, in der Region  $\lambda\ 629 - \lambda_1\ 617$  Messungen von roten Eisenrhodanlösungen zu wiederholen, in denen 1 Mol.  $\text{FeCl}_3$  mit 3 bis zu 48 Mol. KCNS versetzt war; auch in diesem von MAGNANINI benutzten Spektral-Bezirk waren genaue Beobachtungen ziemlich schwer durchführbar.

In der That erhielten wir sehr viele Messungsergebnisse, die mit den Beobachtungen von MAGNANINI vollständig übereinstimmten und zeigten, daß in sehr verdünnten Lösungen der Zusatz von 12 Molekülen Rhodanalkali auf 1 Molekül Eisen nicht genügte, um alles Eisen in die rotgefärbte Verbindung überzuführen. Wir hatten dieses früher in Ferrisalzlösungen, welche in 100 ccm 0.01505, bzw. 0.01474 g Fe enthielten, beobachtet; und in einigen Fällen konnten wir auch jetzt wieder die gleiche Beobachtung machen. So diente beispielsweise für die in folgender Tabelle aufgeführten Messungen einerseits eine Lösung von reinem Eisenchlorid, andererseits eine frisch bereitete Rhodankaliumlösung, welche frei von Halogen und Ammonsalz war. Die Konzentration war 0.0222 g Fe in 100 ccm.

Es wurden versetzt 1 Mol. $\text{FeCl}_3$	Mit Mol. KCNS	Volum	Übrigbleibende Lichtstärke
1	13	100	0.176
1	14	100	0.173
1	16	100	0.179
1	18	100	0.171
1	12	100	0.153
1	24	100	0.152
1	36	100	0.153

Zu obigen Versuchen wurde ein Eisenchlorid benutzt, das durch Erhitzen von reinem Eisen in trockenem Chlorstrom und Umsublimieren des Produktes in Kohlensäuregas bei niedriger Temperatur erhalten war; die große Reinheit erwies die Analyse, wie folgt:

	Gefunden		Berechnet für $\text{FeCl}_3$
	I	II	
Cl	65.42%	65.45%	65.53%
Fe	34.58%	34.55%	34.47%

unempfindlichsten. Wir fanden zunächst, daß sich eine rein rote Region von mittlerer Wellenlänge  $\lambda = 656.2$  für unser Auge als absolut unbrauchbar zu verlässlichen Messungen erwies. Deshalb mußten wir uns darauf beschränken, in der Region  $\lambda\ 629 - \lambda_1\ 617$  Messungen von roten Eisenrhodanlösungen zu wiederholen, in denen 1 Mol.  $\text{FeCl}_3$  mit 3 bis zu 48 Mol. KCNS versetzt war; auch in diesem von MAGNANINI benutzten Spektral-Bezirk waren genaue Beobachtungen ziemlich schwer durchführbar.

In der That erhielten wir sehr viele Messungsergebnisse, die mit den Beobachtungen von MAGNANINI vollständig übereinstimmten und zeigten, daß in sehr verdünnten Lösungen der Zusatz von 12 Molekülen Rhodanalkali auf 1 Molekül Eisen nicht genügte, um alles Eisen in die rotgefärbte Verbindung überzuführen. Wir hatten dieses früher in Ferrisalzlösungen, welche in 100 ccm 0.01505, bzw. 0.01474 g Fe enthielten, beobachtet; und in einigen Fällen konnten wir auch jetzt wieder die gleiche Beobachtung machen. So diente beispielsweise für die in folgender Tabelle aufgeführten Messungen einerseits eine Lösung von reinem Eisenchlorid, andererseits eine frisch bereitete Rhodankaliumlösung, welche frei von Halogen und Ammonsalz war. Die Konzentration war 0.0222 g Fe in 100 ccm.

Es wurden versetzt 1 Mol. $\text{FeCl}_3$	Mit Mol. KCNS	Volum	Übrigbleibende Lichtstärke
1	13	100	0.176
1	14	100	0.173
1	16	100	0.179
1	18	100	0.171
1	12	100	0.153
1	24	100	0.152
1	36	100	0.153

Zu obigen Versuchen wurde ein Eisenchlorid benutzt, das durch Erhitzen von reinem Eisen in trockenem Chlorstrom und Umsublimieren des Produktes in Kohlensäuregas bei niedriger Temperatur erhalten war; die große Reinheit erwies die Analyse, wie folgt:

	Gefunden		Berechnet für $\text{FeCl}_3$
	I	II	
Cl	65.42%	65.45%	65.53%
Fe	34.58%	34.55%	34.47%

Das reinste Rhodankalium des Handels, das ja fast ausnahmslos beträchtliche Mengen an Rhodanammon und Chlorkalium enthält, war durch Destillation mit möglichst wenig Kalilauge, Auswaschen des Rückstandes mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol chemisch rein dargestellt worden. — Trotzdem stets mit denselben reinsten Eisen-<sup>1</sup> und Rhodanlösungen gearbeitet wurde, konnte man auch in vielen Fällen beobachten, wie die Dunkelfärbung noch zunahm bei Zusatz von mehr als 12 oder 13 Molekülen KCNS auf 1 Mol. Eisen. Es ist uns bis jetzt absolut unmöglich gewesen, den Grund für diese Differenzen ausfindig zu machen, und es muß irgend eine geringe physikalische Ursache in gewissen Fällen eine derartige Wirkung ausüben können, daß die Dissoziation der Lösung auf den Farbenton derselben keinen Einfluß mehr hat. Daß letzteres in der That sein kann, hat MAGNANINI vor ganz kurzer Zeit selbst gezeigt in einer Abhandlung in den *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei*,<sup>2</sup> deren Inhalt uns zur Zeit leider nur im Referat<sup>3</sup> zur Verfügung steht. MAGNANINI ermittelt daselbst die Extinktionskoeffizienten für bestimmte Teile des Spektrums an Lösungen desselben gefärbten Salzes von möglichst verschiedenem Dissoziationsgrade. Ferner wurde die Dissoziation jeder Lösung vermindert durch Hinzufügung von Lösungen stark dissoziierter Salze, welche eines der bereits vorhandenen Ionen enthielten. Es ergab sich nach MAGNANINI für alle untersuchten Salze, daß die Färbung in wässriger Lösung unabhängig ist von der elektrolytischen Dissoziation, da ein Einfluß derselben auf den Extinktionskoeffizienten einer Salzlösung nicht nachweisbar war.

Es sind das hochinteressante Fragen aus dem Gebiete der physikalischen Chemie, welche nicht im Bereich unserer Untersuchungen liegen; in erster Linie beschäftigte uns die analytische

<sup>1</sup> Eine reine neutrale Eisenchlorid-Lösung scheint bequem durch Erwärmen überschüssigen reinen Eisens mit Salzsäure im Kolben mit BUNSEN-Ventil bis zum Aufhören jeglicher Gasentwicklung, Einleiten von Chlor in das vor Licht geschützte Filtrat in mäßiger Wärme bis gerade zum Verschwinden jeder Reaktion der Lösung auf Eisenchlorür und schnelles Verjagen von eventuell überschüssig eingeleitetem Chlor durch einen starken Luftstrom darstellbar zu sein.

Die Analyse einer solchen Eisenchloridlösung ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Cl	65.46%	—	65.53%
Fe	34.54% (Gew.)	34.58% (titrim.)	34.47%

<sup>2</sup> (1891), II. Sem. 356—363.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, Ref. p. 151 (Heft 4).

Das reinste Rhodankalium des Handels, das ja fast ausnahmslos beträchtliche Mengen an Rhodanammon und Chlorkalium enthält, war durch Destillation mit möglichst wenig Kalilauge, Auswaschen des Rückstandes mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol chemisch rein dargestellt worden. — Trotzdem stets mit denselben reinsten Eisen-<sup>1</sup> und Rhodanlösungen gearbeitet wurde, konnte man auch in vielen Fällen beobachten, wie die Dunkelfärbung noch zunahm bei Zusatz von mehr als 12 oder 13 Molekülen KCNS auf 1 Mol. Eisen. Es ist uns bis jetzt absolut unmöglich gewesen, den Grund für diese Differenzen ausfindig zu machen, und es muß irgend eine geringe physikalische Ursache in gewissen Fällen eine derartige Wirkung ausüben können, daß die Dissoziation der Lösung auf den Farbenton derselben keinen Einfluß mehr hat. Daß letzteres in der That sein kann, hat MAGNANINI vor ganz kurzer Zeit selbst gezeigt in einer Abhandlung in den *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei*,<sup>2</sup> deren Inhalt uns zur Zeit leider nur im Referat<sup>3</sup> zur Verfügung steht. MAGNANINI ermittelt daselbst die Extinktionskoeffizienten für bestimmte Teile des Spektrums an Lösungen desselben gefärbten Salzes von möglichst verschiedenem Dissoziationsgrade. Ferner wurde die Dissoziation jeder Lösung vermindert durch Hinzufügung von Lösungen stark dissoziierter Salze, welche eines der bereits vorhandenen Ionen enthielten. Es ergab sich nach MAGNANINI für alle untersuchten Salze, daß die Färbung in wässriger Lösung unabhängig ist von der elektrolytischen Dissoziation, da ein Einfluß derselben auf den Extinktionskoeffizienten einer Salzlösung nicht nachweisbar war.

Es sind das hochinteressante Fragen aus dem Gebiete der physikalischen Chemie, welche nicht im Bereich unserer Untersuchungen liegen; in erster Linie beschäftigte uns die analytische

<sup>1</sup> Eine reine neutrale Eisenchlorid-Lösung scheint bequem durch Erwärmen überschüssigen reinen Eisens mit Salzsäure im Kolben mit BUNSEN-Ventil bis zum Aufhören jeglicher Gasentwicklung, Einleiten von Chlor in das vor Licht geschützte Filtrat in mäßiger Wärme bis gerade zum Verschwinden jeder Reaktion der Lösung auf Eisenchlorür und schnelles Verjagen von eventuell überschüssig eingeleitetem Chlor durch einen starken Luftstrom darstellbar zu sein.

Die Analyse einer solchen Eisenchloridlösung ergab:

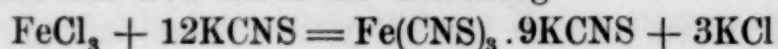
	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Cl	65.46%	—	65.53%
Fe	34.54% (Gew.)	34.58% (titrim.)	34.47%

<sup>2</sup> (1891), II. Sem. 356—363.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, Ref. p. 151 (Heft 4).

Verwertung der Eisenrhodanreaktion eventuell auch in quantitativer Hinsicht, wie aus dem Eingang dieser Mitteilung zu ersehen ist.

So lange man jedoch den chemischen Vorgängen noch nicht durchgehend durch Ionen-Gleichungen Ausdruck giebt und durch gewöhnliche Gleichungen nicht direkt den Zerfall von Salzen in Lösungen hervorheben will, glauben wir nach dem obigen, sowie nach unseren früheren Versuchen die Einwirkung von löslichen Rhodaniden auf Ferrisalze zur Zeit durch die Gleichung



ausdrücken zu sollen. Um die Eisenrhodanreaktion sicher auszuführen, muß man einen Überschufs von Rhodanid anwenden, und aus einer solchen Lösung scheidet sich Rhodankalium<sup>1</sup> und fernerhin das aus Wasser umkrystallisierbare Doppelsalz  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$  ab. Ein Salz  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$  wurde von uns ebenfalls erhalten, jedoch nie eine Verbindung, die auf  $1\text{Fe}(\text{CNS})_3$  mehr als  $9\text{KCNS}$  enthält. Es ist das ein bestimmter Grenzzustand, dem das  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  entgegenstrebt, wenn man bei der Rhodanreaktion Rhodankalium im Überschufs hinzufügt. Man formuliert deshalb die Eisenrhodanreaktion auch am besten in obiger Weise, da ja der ohne Zweifel in wässriger Lösung eintretende teilweise Zerfall des Doppelsalzes<sup>2</sup>  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$  in  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  und  $\text{KCNS}$ , sowie fernerhin die weitere Dissoziation des  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  und  $\text{KCNS}$  in ihre Ionen je nach den Konzentrationen der angewandten Lösungen wechselnde sein werden.

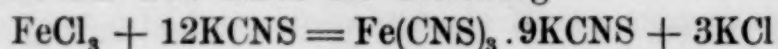
---

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* **260**, 193.

<sup>2</sup> Auch nach den von W. KISTIAKOWSKY (*Zeitschr. physik. Chem.* **6**, 121) im OSTWALDSchen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen tritt in den Lösungen der „Doppelsalze im OSTWALDSchen Sinne“ ein teilweiser Zerfall in die beiden Salze ein.

Verwertung der Eisenrhodanreaktion eventuell auch in quantitativer Hinsicht, wie aus dem Eingang dieser Mitteilung zu ersehen ist.

So lange man jedoch den chemischen Vorgängen noch nicht durchgehend durch Ionen-Gleichungen Ausdruck giebt und durch gewöhnliche Gleichungen nicht direkt den Zerfall von Salzen in Lösungen hervorheben will, glauben wir nach dem obigen, sowie nach unseren früheren Versuchen die Einwirkung von löslichen Rhodaniden auf Ferrisalze zur Zeit durch die Gleichung



ausdrücken zu sollen. Um die Eisenrhodanreaktion sicher auszuführen, muß man einen Überschufs von Rhodanid anwenden, und aus einer solchen Lösung scheidet sich Rhodankalium<sup>1</sup> und fernerhin das aus Wasser umkrystallisierbare Doppelsalz  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$  ab. Ein Salz  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$  wurde von uns ebenfalls erhalten, jedoch nie eine Verbindung, die auf  $1\text{Fe}(\text{CNS})_3$  mehr als  $9\text{KCNS}$  enthält. Es ist das ein bestimmter Grenzzustand, dem das  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  entgegenstrebt, wenn man bei der Rhodanreaktion Rhodankalium im Überschufs hinzufügt. Man formuliert deshalb die Eisenrhodanreaktion auch am besten in obiger Weise, da ja der ohne Zweifel in wässriger Lösung eintretende teilweise Zerfall des Doppelsalzes<sup>2</sup>  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$  in  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  und  $\text{KCNS}$ , sowie fernerhin die weitere Dissoziation des  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  und  $\text{KCNS}$  in ihre Ionen je nach den Konzentrationen der angewandten Lösungen wechselnde sein werden.

---

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* **260**, 193.

<sup>2</sup> Auch nach den von W. KISTIAKOWSKY (*Zeitschr. physik. Chem.* **6**, 121) im OSTWALDSchen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen tritt in den Lösungen der „Doppelsalze im OSTWALDSchen Sinne“ ein teilweiser Zerfall in die beiden Salze ein.

## Eine neue Bildungsweise basischer Kupfersulfate.

Von

L. MARCHLEWSKI und J. SACHS.

Wie LACHOWICZ und BANDROWSKI<sup>1</sup> gezeigt haben, bildet Dimethylanilin mit Kupfersulfat keine salzartige Verbindung. Analog verhält sich Diäthylanilin und Chinolin. Erhitzt man dagegen eine gesättigte wässrige Lösung von Kupfersulfat mit einem Überschuss der genannten Basen auf dem Wasserbade, so bilden sich reichliche blaugrüne Niederschläge von basischen Kupfersulfaten.

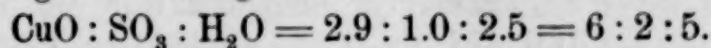
Eine nähere Untersuchung derselben ergab, daß die Verbindungen, entstanden durch die Vermittelung von Dimethyl- und Diäthylanilin, identisch sind und der Formel  $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entsprechen, während durch Chinolin die Entstehung des Salzes  $8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  verursacht wird.

Zum Zwecke der Reinigung wurden die, auf oben angegebene Art entstehenden Niederschläge mit warmem Wasser, dann Alkohol und Äther gewaschen und im Exikator über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Körper lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure. Die Analyse derselben wurde wie folgt ausgeführt: Kupfer bestimmte man nach der Methode von ROSE, Schwefelsäure auf bekannte Art durch Füllen mit Baryumchlorid und das Wasser durch Erhitzen der Substanz im Verbrennungsrohre, Überleiten der entweichenden Gase über Bleichromat und Auffangen des entweichenden Wasserdampfes in Chlorcalcium.

1. Produkt, entstanden durch die Einwirkung von Dimethylanilin auf Kupfersulfat.

Gefunden wurde: 64.7% CuO  
22.4 „ SO<sub>3</sub>  
12.6 „ H<sub>2</sub>O

Daraus ergibt sich folgendes molekulare Verhältnis der Bestandteile:

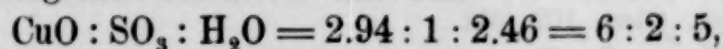


Die Formel der Verbindung ist demnach:  $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

2. Produkt, entstanden durch die Einwirkung von Diäthylanilin auf Kupfersulfat.

Gefunden wurde: 65.1% CuO  
22.4 „ SO<sub>3</sub>  
12.3 „ H<sub>2</sub>O

Daraus ergibt sich das Verhältnis:



und die Formel dieser Verbindung ist ebenfalls  $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> *Monatsh. f. Chem.* 9, 515.

## Eine neue Bildungsweise basischer Kupfersulfate.

Von

L. MARCHLEWSKI und J. SACHS.

Wie LACHOWICZ und BANDROWSKI<sup>1</sup> gezeigt haben, bildet Dimethylanilin mit Kupfersulfat keine salzartige Verbindung. Analog verhält sich Diäthylanilin und Chinolin. Erhitzt man dagegen eine gesättigte wässrige Lösung von Kupfersulfat mit einem Überschuss der genannten Basen auf dem Wasserbade, so bilden sich reichliche blaugrüne Niederschläge von basischen Kupfersulfaten.

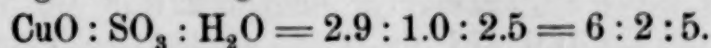
Eine nähere Untersuchung derselben ergab, daß die Verbindungen, entstanden durch die Vermittelung von Dimethyl- und Diäthylanilin, identisch sind und der Formel  $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entsprechen, während durch Chinolin die Entstehung des Salzes  $8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  verursacht wird.

Zum Zwecke der Reinigung wurden die, auf oben angegebene Art entstehenden Niederschläge mit warmem Wasser, dann Alkohol und Äther gewaschen und im Exikator über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Körper lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure. Die Analyse derselben wurde wie folgt ausgeführt: Kupfer bestimmte man nach der Methode von ROSE, Schwefelsäure auf bekannte Art durch Fällern mit Baryumchlorid und das Wasser durch Erhitzen der Substanz im Verbrennungsrohre, Überleiten der entweichenden Gase über Bleichromat und Auffangen des entweichenden Wasserdampfes in Chlorcalcium.

1. Produkt, entstanden durch die Einwirkung von Dimethylanilin auf Kupfersulfat.

Gefunden wurde: 64.7% CuO  
22.4 „ SO<sub>3</sub>  
12.6 „ H<sub>2</sub>O

Daraus ergibt sich folgendes molekulare Verhältnis der Bestandteile:

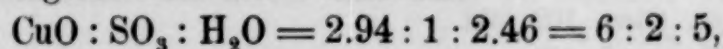


Die Formel der Verbindung ist demnach:  $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

2. Produkt, entstanden durch die Einwirkung von Diäthylanilin auf Kupfersulfat.

Gefunden wurde: 65.1% CuO  
22.4 „ SO<sub>3</sub>  
12.3 „ H<sub>2</sub>O

Daraus ergibt sich das Verhältnis:



und die Formel dieser Verbindung ist ebenfalls  $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> *Monatsh. f. Chem.* 9, 515.

Zum Vergleich geben wir noch eine Zusammenstellung der gefundenen Werte mit den nach der obigen Formel theoretisch berechneten.

Berechnet für $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
	Produkt 1	Produkt 2
CuO : 65.4%	64.7%	65.1%
SO <sub>3</sub> : 22.1 „	22.4 „	22.4 „
H <sub>2</sub> O : 12.4 „	12.6 „	12.3 „

Die Verbindung  $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurde schon von vielen Autoren beschrieben. REINDEL<sup>1</sup> stellte sie durch Fällen von siedender überschüssiger Kupfervitriollösung mit Ammoniak dar. Es besitzt nach ihm eine schöne blaugrüne Farbe und erleidet keine Veränderung bei 270° C. Ganz dieselben Eigenschaften besitzen die von uns dargestellten Körper. Auf 270° C. erhitzt, zeigten sie keine bemerkbare Gewichtsabnahme, bei höherer Temperatur findet aber Änderung der Farbe und Zersetzung statt.

S. U. PICKERING<sup>2</sup> erhielt dieselbe Verbindung durch anhaltendes Kochen einer neutralen wässerigen Lösung von Kupfersulfat. J. HABERMANN<sup>3</sup> bestätigte die Existenz desselben und lehrte es aus Kupfersulfat und Natriumkarbonat, bei Einhaltung bestimmter Gewichtsverhältnisse, darzustellen.

3. Produkt, entstanden durch Einwirkung von Chinolin auf Kupfersulfat.

Gefunden wurde	59.9% CuO
	22.8 „ SO <sub>3</sub>
	17.5 „ H <sub>2</sub> O

Das molekulare Verhältnis:

$$\text{CuO} : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2.66 : 1.00 : 3.41 = 7.98 : 3.00 : 10.23.$$

Die Formel der Verbindung ist demnach:  $8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und stimmt gut mit den gefundenen Werten überein:

Berechnet für $8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
CuO : 60.1%	59.9%
SO <sub>3</sub> : 22.8 „	22.8 „
H <sub>2</sub> O : 17.1 „	17.5 „

Dieses basische Sulfat des Kupfers scheint noch nicht beobachtet zu sein; es besitzt eine hellgrüne Farbe und wird schon bei 200° zersetzt.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. 102, 204.

<sup>2</sup> Chem. News. 47, 181.

<sup>3</sup> Monatsh. f. Chem. 4, 787.

Zum Vergleich geben wir noch eine Zusammenstellung der gefundenen Werte mit den nach der obigen Formel theoretisch berechneten.

Berechnet für $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
	Produkt 1	Produkt 2
CuO : 65.4%	64.7%	65.1%
SO <sub>3</sub> : 22.1 „	22.4 „	22.4 „
H <sub>2</sub> O : 12.4 „	12.6 „	12.3 „

Die Verbindung  $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurde schon von vielen Autoren beschrieben. REINDEL<sup>1</sup> stellte sie durch Fällen von siedender überschüssiger Kupfervitriollösung mit Ammoniak dar. Es besitzt nach ihm eine schöne blaugrüne Farbe und erleidet keine Veränderung bei 270° C. Ganz dieselben Eigenschaften besitzen die von uns dargestellten Körper. Auf 270° C. erhitzt, zeigten sie keine bemerkbare Gewichtsabnahme, bei höherer Temperatur findet aber Änderung der Farbe und Zersetzung statt.

S. U. PICKERING<sup>2</sup> erhielt dieselbe Verbindung durch anhaltendes Kochen einer neutralen wässerigen Lösung von Kupfersulfat. J. HABERMANN<sup>3</sup> bestätigte die Existenz desselben und lehrte es aus Kupfersulfat und Natriumkarbonat, bei Einhaltung bestimmter Gewichtsverhältnisse, darzustellen.

3. Produkt, entstanden durch Einwirkung von Chinolin auf Kupfersulfat.

Gefunden wurde	59.9% CuO
	22.8 „ SO <sub>3</sub>
	17.5 „ H <sub>2</sub> O

Das molekulare Verhältnis:

$$\text{CuO} : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2.66 : 1.00 : 3.41 = 7.98 : 3.00 : 10.23.$$

Die Formel der Verbindung ist demnach:  $8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und stimmt gut mit den gefundenen Werten überein:

Berechnet für $8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
CuO : 60.1%	59.9%
SO <sub>3</sub> : 22.8 „	22.8 „
H <sub>2</sub> O : 17.1 „	17.5 „

Dieses basische Sulfat des Kupfers scheint noch nicht beobachtet zu sein; es besitzt eine hellgrüne Farbe und wird schon bei 200° zersetzt.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. 102, 204.

<sup>2</sup> Chem. News. 47, 181.

<sup>3</sup> Monatsh. f. Chem. 4, 787.

# Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod.

Von

CARL FRIEDHEIM und RICHARD JOS. MEYER.

Mit einer Figur im Text.

Die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander gehört zu den schwierigeren Problemen der analytischen Chemie, da die große, sich in den Eigenschaften der genannten Elemente kundgebende Ähnlichkeit die Auffindung einer allen Anforderungen an wissenschaftliche Genauigkeit, Einfachheit und schnelle Ausführbarkeit entsprechenden Methode wesentlich erschwert.

Gerade dieser Umstand hat aber eine große Anzahl von Chemikern zur Bearbeitung dieses Gebietes veranlaßt, womit, abgesehen von dem großen theoretischen, kein geringeres praktisches Interesse verbunden ist: die Untersuchung der Soolen und der künstlich erhaltenen Produkte der verschiedenen Industrien, bes. der Staßfurter.

Fast alle neueren Methoden zur direkten Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander gründen sich auf eine altbekannte Thatsache: auf das verschiedene Verhalten der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren gegen Oxydationsmittel. Da mit steigendem Atomgewicht die Beständigkeit derselben abnimmt, wird die Chlorwasserstoffsäure nur durch energisch, Jodwasserstoff dagegen schon durch sehr schwach wirkende Körper oxydiert, während Bromwasserstoff eine Mittelstellung einnimmt. Man kann daher unter Benutzung eines geeigneten Apparates aus einem Gemenge der drei Halogenwasserstoffsäuren oder der in geeigneter Weise angesäuerten Lösung ihrer Salze zunächst das Jod, sodann Brom, schließlich Chlor freimachen und die drei Halogene in geeigneter Weise maßanalytisch oder nach Wiederüberführung in Jodid, Bromid oder Chlorid gewichtsanalytisch bestimmen.

Schon BALARD<sup>1</sup> und LÖWIG<sup>2</sup> haben dieses Verhaltens der Bromwasserstoffsäure gedacht, GAY-LUSSAC<sup>3</sup> erwähnt direkt, daß das Chlor an Verwandtschaft zum Wasserstoff das Jod übertrifft, und nennt die noch jetzt zum Nachweis des Jods in Jodiden gebräuchlichen

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 8.

<sup>2</sup> *Über das Brom und seine chemischen Verhältnisse.* Heidelberg 1829.

<sup>3</sup> Untersuchungen über das Jod. *Ann. Chim.* 91, 5, (1814).

# Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod.

Von

CARL FRIEDHEIM und RICHARD JOS. MEYER.

Mit einer Figur im Text.

Die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander gehört zu den schwierigeren Problemen der analytischen Chemie, da die grofse, sich in den Eigenschaften der genannten Elemente kundgebende Ähnlichkeit die Auffindung einer allen Anforderungen an wissenschaftliche Genauigkeit, Einfachheit und schnelle Ausführbarkeit entsprechenden Methode wesentlich erschwert.

Gerade dieser Umstand hat aber eine grofse Anzahl von Chemikern zur Bearbeitung dieses Gebietes veranlafst, womit, abgesehen von dem grofsen theoretischen, kein geringeres praktisches Interesse verbunden ist: die Untersuchung der Soolen und der künstlich erhaltenen Produkte der verschiedenen Industrien, bes. der Staßfurter.

Fast alle neueren Methoden zur direkten Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander gründen sich auf eine altbekannte Thatsache: auf das verschiedene Verhalten der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren gegen Oxydationsmittel. Da mit steigendem Atomgewicht die Beständigkeit derselben abnimmt, wird die Chlorwasserstoffsäure nur durch energisch, Jodwasserstoff dagegen schon durch sehr schwach wirkende Körper oxydiert, während Bromwasserstoff eine Mittelstellung einnimmt. Man kann daher unter Benutzung eines geeigneten Apparates aus einem Gemenge der drei Halogenwasserstoffsäuren oder der in geeigneter Weise angesäuerten Lösung ihrer Salze zunächst das Jod, sodann Brom, schliefslich Chlor freimachen und die drei Halogene in geeigneter Weise mafsanalytisch oder nach Wiederüberführung in Jodid, Bromid oder Chlorid gewichtsanalytisch bestimmen.

Schon BALARD<sup>1</sup> und LÖWIG<sup>2</sup> haben dieses Verhaltens der Bromwasserstoffsäure gedacht, GAY-LUSSAC<sup>3</sup> erwähnt direkt, dafs das Chlor an Verwandtschaft zum Wasserstoff das Jod übertrifft, und nennt die noch jetzt zum Nachweis des Jods in Jodiden gebräuchlichen

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 8.

<sup>2</sup> *Über das Brom und seine chemischen Verhältnisse.* Heidelberg 1829.

<sup>3</sup> Untersuchungen über das Jod. *Ann. Chim.* 91, 5, (1814).

Oxydationsmittel, wie Chlor und Salpetersäure, und GOLFIER-BESSEYRE<sup>1</sup> und A. und F. DUPRÉ<sup>2</sup> haben zur Bestimmung von Jodiden zuerst titriertes Chlorwasser unter Zusatz von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff angewendet, eine Methode, die nach FINKENER<sup>3</sup> bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chloriden unbrauchbar wird, weil diese den vollständigen Zerfall des intermediär gebildeten Chlorjods verhindern.

Ähnlich verfährt REIMANN<sup>4</sup> zur Bestimmung des Broms in Bromiden: durch titriertes Chlorwasser wird das Halogen freigemacht, von Chloroform mit dunkelgelber Farbe aufgenommen. Darauf entsteht bei weiterem Zusatz Chlorbrom, und nach Beendigung der Reaktion ist die Färbung in bläsgelb umgeschlagen. Er empfiehlt dann die Kombination des DUPRÉschen Verfahrens mit dem seinigen zur Bestimmung von Jod und Brom mittelst Chlorwasser, wobei zunächst ersteres freigemacht wird, was aber nur bei sehr geringen Mengen beider für durchführbar erkannt wird, z. B. bei der Untersuchung von Kelp u. dergl. Zur Brombestimmung in Mutterlaugen wendet auch FIGUIER<sup>5</sup> titriertes Chlorwasser an, vertreibt aber so lange das freigemachte Brom durch Erhitzen, bis auf weiteren Zusatz keine Färbung mehr auftritt. FRESSENIUS<sup>6</sup> und FINKENER<sup>7</sup> empfehlen dies Verfahren, betonen jedoch die Notwendigkeit der Abwesenheit von Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen, ferner die von Jod und organischer Substanz, sowie die des Konzentrierens bei der Untersuchung schwacher Mutterlaugen.

In anderer Art benutzt FINKENER<sup>8</sup> das Chlorwasser zur Ermittlung des Jods in Jodiden. Er oxydiert dieselben zu Jodaten, indem die neutrale oder schwach saure Lösung nach Zusatz von Bromkalium und phosphorsaurem Natron so lange damit versetzt wird, bis die zunächst durch das ausgeschiedene Jod entstandene Färbung verschwunden und die gelbliche des Broms eingetreten ist. Durch Zusatz einer verdünnten Lösung von tetrathionsaurem Natron wird dann das freie Brom entfernt, darauf durch Jodid und Schwefelsäure das Jod ausgeschieden und mit Thiosulfat titriert.

<sup>1</sup> SCHWARZ, *Handbuch der Titrieranalyse*.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* **94**, 465.

<sup>3</sup> ROSE-FINKENER, **2**, 628.

<sup>4</sup> *Lieb. Ann.* **115**, 140.

<sup>5</sup> *Ann. Chim. Phys.* **33**, 303; *Journ. pr. Chem.* **54**, 293.

<sup>6</sup> *Quant. Anal.*, Aufl. I, **479**.

<sup>7</sup> ROSE-FINKENER, **2**, 618. <sup>8</sup> *ibid.* **2**, 629.

Oxydationsmittel, wie Chlor und Salpetersäure, und GOLFIER-BESSEYRE<sup>1</sup> und A. und F. DUPRÉ<sup>2</sup> haben zur Bestimmung von Jodiden zuerst titriertes Chlorwasser unter Zusatz von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff angewendet, eine Methode, die nach FINKENER<sup>3</sup> bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chloriden unbrauchbar wird, weil diese den vollständigen Zerfall des intermediär gebildeten Chlorjods verhindern.

Ähnlich verfährt REIMANN<sup>4</sup> zur Bestimmung des Broms in Bromiden: durch titriertes Chlorwasser wird das Halogen freigemacht, von Chloroform mit dunkelgelber Farbe aufgenommen. Darauf entsteht bei weiterem Zusatz Chlorbrom, und nach Beendigung der Reaktion ist die Färbung in bläsgelb umgeschlagen. Er empfiehlt dann die Kombination des DUPRÉschen Verfahrens mit dem seinigen zur Bestimmung von Jod und Brom mittelst Chlorwasser, wobei zunächst ersteres freigemacht wird, was aber nur bei sehr geringen Mengen beider für durchführbar erkannt wird, z. B. bei der Untersuchung von Kelp u. dergl. Zur Brombestimmung in Mutterlaugen wendet auch FIGUIER<sup>5</sup> titriertes Chlorwasser an, vertreibt aber so lange das freigemachte Brom durch Erhitzen, bis auf weiteren Zusatz keine Färbung mehr auftritt. FRESSENIUS<sup>6</sup> und FINKENER<sup>7</sup> empfehlen dies Verfahren, betonen jedoch die Notwendigkeit der Abwesenheit von Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen, ferner die von Jod und organischer Substanz, sowie die des Konzentrierens bei der Untersuchung schwacher Mutterlaugen.

In anderer Art benutzt FINKENER<sup>8</sup> das Chlorwasser zur Ermittlung des Jods in Jodiden. Er oxydiert dieselben zu Jodaten, indem die neutrale oder schwach saure Lösung nach Zusatz von Bromkalium und phosphorsaurem Natron so lange damit versetzt wird, bis die zunächst durch das ausgeschiedene Jod entstandene Färbung verschwunden und die gelbliche des Broms eingetreten ist. Durch Zusatz einer verdünnten Lösung von tetrathionsaurem Natron wird dann das freie Brom entfernt, darauf durch Jodid und Schwefelsäure das Jod ausgeschieden und mit Thiosulfat titriert.

<sup>1</sup> SCHWARZ, *Handbuch der Titrieranalyse*.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* **94**, 465.

<sup>3</sup> ROSE-FINKENER, **2**, 628.

<sup>4</sup> *Lieb. Ann.* **115**, 140.

<sup>5</sup> *Ann. Chim. Phys.* **33**, 303; *Journ. pr. Chem.* **54**, 293.

<sup>6</sup> *Quant. Anal.*, Aufl. I, **479**.

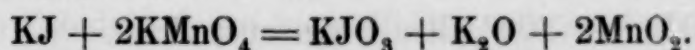
<sup>7</sup> ROSE-FINKENER, **2**, 618. <sup>8</sup> *ibid.* **2**, 629.

Nach LEBEAU<sup>1</sup> wird Jodid neben Chlorid und Bromid bestimmt, indem zu der mit Schwefelkohlenstoff und etwas Indigschwefelsäure versetzten Lösung titriertes Bromwasser, bis sich die über der violetten Schwefelkohlenstoffschicht stehende blaue Lösung entfärbt, zugefügt wird.

Mangansuperoxyd und Schwefelsäure dienen schon BERZELIUS<sup>2</sup> zur Trennung von Bromiden und Chloriden. Wird die Salzlösung mit dem Oxydationsgemisch erhitzt, so geht Chlorbrom über. Dieses wird in Wasser aufgefangen, darauf mit Chlorgas und Ätzkali behandelt und durch Silbernitrat, Chlorsilber und bromsaures Silber gefällt. Aus dem Gemenge wird durch Barythydrat die Bromsäure als Barytsalz entzogen und dieses nach dem Eindampfen durch Glühen in das zu wägende Brombaryum übergeführt.

Bei Gegenwart von viel Chlorid und wenig Bromid geht nach MOHR<sup>3</sup> beim Destillieren mit Braunstein und Salzsäure zunächst alles Brom über; unterbricht man die Destillation, wenn keine braunen Dämpfe mehr auftreten, so findet sich im Destillat — es dient Ammoniak zur Absorption — nur sehr wenig Chlor neben der Gesamtmenge des Broms. Die Methode bezweckt also die Konzentration des Bromgehaltes, wie dies auch von FEHLING,<sup>4</sup> MARCHAND<sup>5</sup> und MOHR durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat erreicht wird.

PÉAN DE ST. GILLES<sup>6</sup> machte die Angabe, daß Jodide durch Kaliumpermanganat in folgendem Sinne zu Jodaten umgesetzt werden:



Auf dieser Grundlage führt REINIGE<sup>7</sup> die folgende Bestimmungsmethode durch: Nach Zusatz von etwas Alkalikarbonat wird die Lösung so lange mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die Rotfärbung beim Kochen dauernd bleibt, welcher Überschufs darauf mit Thio-sulfat zurückgemessen wird. Da jedoch nach Mc. CULLOCH<sup>8</sup> Mangandioxyd durch Jodide reduziert wird, machte dieser zunächst den

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 110, 520.

<sup>2</sup> ROSE-FINKENER 2, 621.

<sup>3</sup> *Ann. Chim. e di Farm.* 93, 80.

<sup>4</sup> *Journ. pr. Chem.* 45, 269.

<sup>5</sup> *ibid.* 47, 363.

<sup>6</sup> *Compt. rend.* 46, 624; *Zeitschr. anal. Chem.* 1, 222.

<sup>7</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 9, 39.

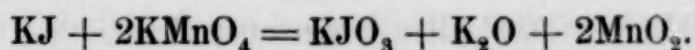
<sup>8</sup> *Chem. News.* 57, 45.

Nach LEBEAU<sup>1</sup> wird Jodid neben Chlorid und Bromid bestimmt, indem zu der mit Schwefelkohlenstoff und etwas Indigschwefelsäure versetzten Lösung titriertes Bromwasser, bis sich die über der violetten Schwefelkohlenstoffschicht stehende blaue Lösung entfärbt, zugefügt wird.

Mangansuperoxyd und Schwefelsäure dienen schon BERZELIUS<sup>2</sup> zur Trennung von Bromiden und Chloriden. Wird die Salzlösung mit dem Oxydationsgemisch erhitzt, so geht Chlorbrom über. Dieses wird in Wasser aufgefangen, darauf mit Chlorgas und Ätzkali behandelt und durch Silbernitrat, Chlorsilber und bromsaures Silber gefällt. Aus dem Gemenge wird durch Barythydrat die Bromsäure als Barytsalz entzogen und dieses nach dem Eindampfen durch Glühen in das zu wägende Brombaryum übergeführt.

Bei Gegenwart von viel Chlorid und wenig Bromid geht nach MOHR<sup>3</sup> beim Destillieren mit Braunstein und Salzsäure zunächst alles Brom über; unterbricht man die Destillation, wenn keine braunen Dämpfe mehr auftreten, so findet sich im Destillat — es dient Ammoniak zur Absorption — nur sehr wenig Chlor neben der Gesamtmenge des Broms. Die Methode bezweckt also die Konzentration des Bromgehaltes, wie dies auch von FEHLING,<sup>4</sup> MARCHAND<sup>5</sup> und MOHR durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat erreicht wird.

PÉAN DE ST. GILLES<sup>6</sup> machte die Angabe, daß Jodide durch Kaliumpermanganat in folgendem Sinne zu Jodaten umgesetzt werden:



Auf dieser Grundlage führt REINIGE<sup>7</sup> die folgende Bestimmungsmethode durch: Nach Zusatz von etwas Alkalikarbonat wird die Lösung so lange mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die Rotfärbung beim Kochen dauernd bleibt, welcher Überschufs darauf mit Thio-sulfat zurückgemessen wird. Da jedoch nach Mc. CULLOCH<sup>8</sup> Mangandioxyd durch Jodide reduziert wird, machte dieser zunächst den

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 110, 520.

<sup>2</sup> ROSE-FINKENER 2, 621.

<sup>3</sup> *Ann. Chim. e di Farm.* 93, 80.

<sup>4</sup> *Journ. pr. Chem.* 45, 269.

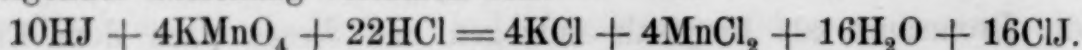
<sup>5</sup> *ibid.* 47, 363.

<sup>6</sup> *Compt. rend.* 46, 624; *Zeitschr. anal. Chem.* 1, 222.

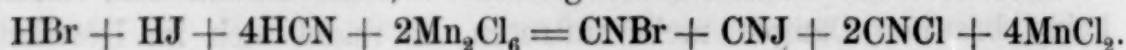
<sup>7</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 9, 39.

<sup>8</sup> *Chem. News.* 57, 45.

Vorschlag, durch Eindampfen mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure alles Brom und Chlor zu entfernen, das im Rückstand vorhandene Jodat mit schwefliger Säure zu reduzieren und dann mit Silbernitrat zu fällen oder mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Blausäure, die, infolge Umsetzung mit dem freiwerdenden Jod zu farblosem Jodwasserstoff und Jodcyan, das Erkennen des Endpunktes erleichtert, zu titrieren. Später<sup>1</sup> modifizierte er das Verfahren in der Weise, daß er die Lösung unter Zusatz von Chloroform mit Kaliumpermanganat bis zu der durch die Bildung des Chlorjods bedingten Entfärbung desselben titriert, wobei die Reaktion im Sinne folgender Gleichung verlaufen soll:



Um Brom neben Chlor und Jod zu ermitteln, wird nach demselben Autor<sup>2</sup> das Gemisch nacheinander mit Salzsäure, Manganchlorid und Cyankalium, darauf mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung versetzt und zurücktitriert, wobei folgende Reaktion eintreten soll:



Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure lassen, wie VORTMANN gezeigt hat,<sup>3</sup> Chloride beim Erwärmen unzersetzt, während Jodide und Bromide vollständig zersetzt werden; Mangansuperoxyd und Essigsäure greifen bei gehöriger Verdünnung Bromide nicht an, zersetzen jedoch leicht die Jodide. Durch Kombination beider Methoden erreicht er die Trennung der drei Halogene. Nach CAVAZZI<sup>4</sup> läßt sich auch durch Baryumsuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure aus einer Lösung, die viel Chlorid und wenig Bromid enthält, bei 100° alles Brom austreiben.

Die Untersalpetersäure wurde von GRANGE<sup>5</sup> zur Trennung des Jods von Chlor und Brom empfohlen, FRESSENIUS<sup>6</sup> wendet zu gleichem Zwecke eine Lösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure an, nimmt das Jod in Schwefelkohlenstoff auf und titriert mit Thiosulfat, und MORIDE<sup>7</sup> ersetzt den Schwefelkohlenstoff durch Benzol.

GOOCH und MAR<sup>3</sup> haben neuerdings empfohlen, Chlor neben Jod unter Benutzung dieses Mittels zu bestimmen: das mit salpetriger

<sup>1</sup> *Chem. News.* **57**, 135.

<sup>2</sup> *ibid.* **60**, 259.

<sup>3</sup> *Monatsh. f. Chem.* **3**, 510; *Zeitschr. anal. Chem.* (1886), 172.

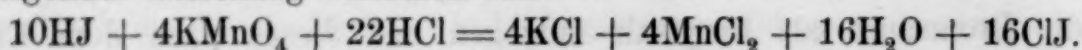
<sup>4</sup> *Gazz. chim.* **13**, 174.

<sup>5</sup> *Journ. pr. Chem.* **55**, 167.

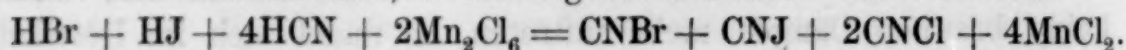
<sup>6</sup> *Quant. Anal.* **2**, 482, 695.

<sup>7</sup> *Compt. rend.* **35**, 789.

Vorschlag, durch Eindampfen mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure alles Brom und Chlor zu entfernen, das im Rückstand vorhandene Jodat mit schwefliger Säure zu reduzieren und dann mit Silbernitrat zu fällen oder mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Blausäure, die, infolge Umsetzung mit dem freiwerdenden Jod zu farblosem Jodwasserstoff und Jodcyan, das Erkennen des Endpunktes erleichtert, zu titrieren. Später<sup>1</sup> modifizierte er das Verfahren in der Weise, daß er die Lösung unter Zusatz von Chloroform mit Kaliumpermanganat bis zu der durch die Bildung des Chlorjods bedingten Entfärbung desselben titriert, wobei die Reaktion im Sinne folgender Gleichung verlaufen soll:



Um Brom neben Chlor und Jod zu ermitteln, wird nach demselben Autor<sup>2</sup> das Gemisch nacheinander mit Salzsäure, Manganchlorid und Cyankalium, darauf mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung versetzt und zurücktitriert, wobei folgende Reaktion eintreten soll:



Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure lassen, wie VORTMANN gezeigt hat,<sup>3</sup> Chloride beim Erwärmen unzersetzt, während Jodide und Bromide vollständig zersetzt werden; Mangansuperoxyd und Essigsäure greifen bei gehöriger Verdünnung Bromide nicht an, zersetzen jedoch leicht die Jodide. Durch Kombination beider Methoden erreicht er die Trennung der drei Halogene. Nach CAVAZZI<sup>4</sup> läßt sich auch durch Baryumsuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure aus einer Lösung, die viel Chlorid und wenig Bromid enthält, bei 100° alles Brom austreiben.

Die Untersalpetersäure wurde von GRANGE<sup>5</sup> zur Trennung des Jods von Chlor und Brom empfohlen, FRESSENIUS<sup>6</sup> wendet zu gleichem Zwecke eine Lösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure an, nimmt das Jod in Schwefelkohlenstoff auf und titriert mit Thiosulfat, und MORIDE<sup>7</sup> ersetzt den Schwefelkohlenstoff durch Benzol.

GOOCH und MAR<sup>3</sup> haben neuerdings empfohlen, Chlor neben Jod unter Benutzung dieses Mittels zu bestimmen: das mit salpetriger

<sup>1</sup> *Chem. News.* **57**, 135.

<sup>2</sup> *ibid.* **60**, 259.

<sup>3</sup> *Monatsh. f. Chem.* **3**, 510; *Zeitschr. anal. Chem.* (1886), 172.

<sup>4</sup> *Gazz. chim.* **13**, 174.

<sup>5</sup> *Journ. pr. Chem.* **55**, 167.

<sup>6</sup> *Quant. Anal.* **2**, 482, 695.

<sup>7</sup> *Compt. rend.* **35**, 789.

Säure oder Kaliumnitrit und Schwefelsäure freigemachte Jod wird durch Eindampfen der Lösung auf höchstens 300 ccm ausgetrieben, das Chlor im Rückstand mit Silbernitrat gefällt; GOOCH und ENSIGN<sup>4</sup> scheiden nach demselben Prinzip Brom von Jod, und endlich kann nach GOOCH und BROWNING<sup>5</sup> arsensaures Kali und Schwefelsäure benutzt werden, um bei Innehaltung bestimmter Konzentrationen Jod aus einem Gemenge von Jodiden, Bromiden und Chloriden auszutreiben und durch Titration der gebildeten arsenigen Säure zu bestimmen.

Die von LIEBIG zum Freimachen des Jods aus Jodiden empfohlene Jodsäure wird von ROGER<sup>1</sup> zur quantitativen Bestimmung unter Anwendung von Chloroform benutzt, was nach FINKENER<sup>2</sup> nicht anwendbar ist beim Arbeiten mit gleichzeitiger Anwesenheit von Bromiden, da auch Bromwasserstoff durch Jodsäure zersetzt wird. Ebenso ist nach demselben Forscher Chloroform nicht beim Arbeiten mit salpetriger Säure zu verwenden, da es diese absorbiert und somit beim Titrieren mit Thiosulfat aus dem gebildeten Jodkalium Jod freimachen würde.

Auch Chromsäure und Kaliumbichromat haben zur Zersetzung der Jodide gedient. KRUTWIG<sup>6</sup> trennt Jod und Chlor auf trockenem Wege durch Schmelzen mit gepulvertem Kaliumbichromat; der Gewichtsverlust entspricht dem Jodgehalt; auch kann das gebildete Chromoxyd gewogen und im Filtrat das Chlor durch Silbernitrat ermittelt werden.

DONATH<sup>7</sup> trennt die Halogene unter Benutzung der Eigenschaft der Chromsäure, Jodide schon in der Kälte sofort zu zersetzen, ohne Bromide und Chloride — letztere auch nicht in der Wärme — anzugreifen; Jod von Chlor läßt sich durch einfache Destillation mit der Säure, Auffangen des freigemachten Jods in Jodkalium und Titration bestimmen, das Chlor im Rückstand durch Silbernitrat fällen. Bei Gegenwart von Brom kann man, was zwar nicht zu absolut scharfen Resultaten führt, ebenso verfahren, muß jedoch sofort nach Übergang des Jods die Destillation unterbrechen. Auch DECHAN<sup>8</sup> arbeitet

<sup>1</sup> *Journ. Pharm.* **37**, 410.

<sup>2</sup> ROSE-FINKENER. **2**, 628.

<sup>3</sup> *Amer. J. sc. and arts* [3], **39**, 293.

<sup>4</sup> *ibid.* **145**.

<sup>5</sup> *ibid.* **188**.

<sup>6</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17**, 341.

<sup>7</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* **19**, 19.

<sup>8</sup> *Journ. chem. soc.* **49**, 682.

Säure oder Kaliumnitrit und Schwefelsäure freigemachte Jod wird durch Eindampfen der Lösung auf höchstens 300 ccm ausgetrieben, das Chlor im Rückstand mit Silbernitrat gefällt; GOOCH und ENSIGN<sup>4</sup> scheiden nach demselben Prinzip Brom von Jod, und endlich kann nach GOOCH und BROWNING<sup>5</sup> arsensaures Kali und Schwefelsäure benutzt werden, um bei Innehaltung bestimmter Konzentrationen Jod aus einem Gemenge von Jodiden, Bromiden und Chloriden auszutreiben und durch Titration der gebildeten arsenigen Säure zu bestimmen.

Die von LIEBIG zum Freimachen des Jods aus Jodiden empfohlene Jodsäure wird von ROGER<sup>1</sup> zur quantitativen Bestimmung unter Anwendung von Chloroform benutzt, was nach FINKENER<sup>2</sup> nicht anwendbar ist beim Arbeiten mit gleichzeitiger Anwesenheit von Bromiden, da auch Bromwasserstoff durch Jodsäure zersetzt wird. Ebenso ist nach demselben Forscher Chloroform nicht beim Arbeiten mit salpetriger Säure zu verwenden, da es diese absorbiert und somit beim Titrieren mit Thiosulfat aus dem gebildeten Jodkalium Jod freimachen würde.

Auch Chromsäure und Kaliumbichromat haben zur Zersetzung der Jodide gedient. KRUTWIG<sup>6</sup> trennt Jod und Chlor auf trockenem Wege durch Schmelzen mit gepulvertem Kaliumbichromat; der Gewichtsverlust entspricht dem Jodgehalt; auch kann das gebildete Chromoxyd gewogen und im Filtrat das Chlor durch Silbernitrat ermittelt werden.

DONATH<sup>7</sup> trennt die Halogene unter Benutzung der Eigenschaft der Chromsäure, Jodide schon in der Kälte sofort zu zersetzen, ohne Bromide und Chloride — letztere auch nicht in der Wärme — anzugreifen; Jod von Chlor läßt sich durch einfache Destillation mit der Säure, Auffangen des freigemachten Jods in Jodkalium und Titration bestimmen, das Chlor im Rückstand durch Silbernitrat fällen. Bei Gegenwart von Brom kann man, was zwar nicht zu absolut scharfen Resultaten führt, ebenso verfahren, muß jedoch sofort nach Übergang des Jods die Destillation unterbrechen. Auch DECHAN<sup>8</sup> arbeitet

<sup>1</sup> *Journ. Pharm.* **37**, 410.

<sup>2</sup> ROSE-FINKENER. **2**, 628.

<sup>3</sup> *Amer. J. sc. and arts* [3], **39**, 293.

<sup>4</sup> *ibid.* **145**.

<sup>5</sup> *ibid.* **188**.

<sup>6</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17**, 341.

<sup>7</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* **19**, 19.

<sup>8</sup> *Journ. chem. soc.* **49**, 682.

ähnlich. Er verwendet zunächst zur Vertreibung des Jods eine höchst konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat, macht darauf durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat das ebenfalls in Jodkalium aufzufangende Brom frei und ermittelt dann das Chlor gleichfalls im Rückstand gewichtsanalytisch.

Der wichtige von DUFLOS gemachte Vorschlag, aus Jodiden durch Erhitzen mit Eisenchlorid, welches die anderen Halogenverbindungen nicht angreift, das Jod zu vertreiben und entweder dieses nach Absorption in Jodkalium, mit Thiosulfat oder das gebildete Eisenchlorür mit Kaliumpermanganat zu titrieren und — wenn es sich um die Ermittlung des Chlors im Rückstand handelt — statt dessen Eisenoxysulfat anzuwenden, ist nach Beurteilung durch CARNEGIE,<sup>1</sup> REICHARDT<sup>2</sup> und FALLIÈRES<sup>3</sup> kürzlich von TOPF<sup>4</sup> und von STORTENBECKER<sup>5</sup> kritisch gewürdigt worden.

Das bereits erwähnte Kaliumpermanganat wird unter Zusatz möglichst schwach sauer reagierender Lösungen gerade in letzter Zeit wieder zu Oxydationszwecken verwendet. Während BERGLUND<sup>6</sup> mittelst einer Mischung von Permanganat und Kaliumbisulfat in der Kälte aus einem Gemisch von Bromid und Chlorid alles Brom austreibt und es in Ammoniak auffängt, wendet WEISS<sup>7</sup> zu gleichem Zwecke Eisenoxydulsulfat und Permanganat an, und SCHIERHOLZ<sup>8</sup> arbeitet unter Anlehnung an die Angaben von WHITE,<sup>9</sup> daß Aluminiumsulfat und Permanganat wohl Brom, aber nicht Chlor freimache, derartig, daß er ersteres in einem Dampfstrom abdestilliert, worauf jedoch ein hartnäckig im Rückstand bleibender Rest noch durch Zusatz von Schwefelsäure freigemacht wird.

Schließlich haben JANNASCH und ASCHOFF<sup>10</sup> zur direkten Bestimmung von Jod, Brom und Chlor die folgende Arbeitsweise empfohlen: Zunächst wird aus dem Gemenge das Jod nach dem

---

<sup>1</sup> *Chem. News.* 60, 87.

<sup>2</sup> *Arch. der Pharm.* 27, 642.

<sup>3</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 25, 554.

<sup>4</sup> *ibid.* 26, 299.

<sup>5</sup> *ibid.* 29, 272.

<sup>6</sup> *ibid.* 24, 196.

<sup>7</sup> *Repert. anal. Chem.* 5, 238.

<sup>8</sup> *Monatsh. f. Chem.* (1892), 1.

<sup>9</sup> *Chem. News.* 57, 283; 58, 229.

<sup>10</sup> *Diese Zeitschr.* 1, 144 und 245.

ähnlich. Er verwendet zunächst zur Vertreibung des Jods eine höchst konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat, macht darauf durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat das ebenfalls in Jodkalium aufzufangende Brom frei und ermittelt dann das Chlor gleichfalls im Rückstand gewichtsanalytisch.

Der wichtige von DUFLOS gemachte Vorschlag, aus Jodiden durch Erhitzen mit Eisenchlorid, welches die anderen Halogenverbindungen nicht angreift, das Jod zu vertreiben und entweder dieses nach Absorption in Jodkalium, mit Thiosulfat oder das gebildete Eisenchlorür mit Kaliumpermanganat zu titrieren und — wenn es sich um die Ermittlung des Chlors im Rückstand handelt — statt dessen Eisenoxysulfat anzuwenden, ist nach Beurteilung durch CARNEGIE,<sup>1</sup> REICHARDT<sup>2</sup> und FALLIÈRES<sup>3</sup> kürzlich von TOPF<sup>4</sup> und von STORTENBECKER<sup>5</sup> kritisch gewürdigt worden.

Das bereits erwähnte Kaliumpermanganat wird unter Zusatz möglichst schwach sauer reagierender Lösungen gerade in letzter Zeit wieder zu Oxydationszwecken verwendet. Während BERGLUND<sup>6</sup> mittelst einer Mischung von Permanganat und Kaliumbisulfat in der Kälte aus einem Gemisch von Bromid und Chlorid alles Brom austreibt und es in Ammoniak auffängt, wendet WEISS<sup>7</sup> zu gleichem Zwecke Eisenoxydulsulfat und Permanganat an, und SCHIERHOLZ<sup>8</sup> arbeitet unter Anlehnung an die Angaben von WHITE,<sup>9</sup> daß Aluminiumsulfat und Permanganat wohl Brom, aber nicht Chlor freimache, derartig, daß er ersteres in einem Dampfstrom abdestilliert, worauf jedoch ein hartnäckig im Rückstand bleibender Rest noch durch Zusatz von Schwefelsäure freigemacht wird.

Schließlich haben JANNASCH und ASCHOFF<sup>10</sup> zur direkten Bestimmung von Jod, Brom und Chlor die folgende Arbeitsweise empfohlen: Zunächst wird aus dem Gemenge das Jod nach dem

---

<sup>1</sup> *Chem. News.* 60, 87.

<sup>2</sup> *Arch. der Pharm.* 27, 642.

<sup>3</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 25, 554.

<sup>4</sup> *ibid.* 26, 299.

<sup>5</sup> *ibid.* 29, 272.

<sup>6</sup> *ibid.* 24, 196.

<sup>7</sup> *Repert. anal. Chem.* 5, 238.

<sup>8</sup> *Monatsh. f. Chem.* (1892), 1.

<sup>9</sup> *Chem. News.* 57, 283; 58, 229.

<sup>10</sup> *Diese Zeitschr.* 1, 144 und 245.

Vorschläge von GOOCH<sup>1</sup> mittelst Kaliumnitrit und Schwefelsäure freigemacht, wobei Wasserdampf das Halogen in eine Mischung von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd übertreibt. Diese Lösung führt, wie LENSSEN<sup>2</sup> gezeigt hat, das Jod sofort in Jodid über, oxydiert entweichende salpetrige Säure zu Salpetersäure und wird nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt, wieder mehrere Stunden erwärmt und darauf mit Silbernitrat gefällt. Kaliumpermanganat und Essigsäure dienen dann dazu, um aus dem alkalisch gemachten, auf 50 ccm konzentrierten Rückstand das Brom frei zu machen, welches in gleicher Weise ausgetrieben und in der Vorlage in Bromid übergeführt und bestimmt wird. Der nun verbleibende Rest dient nach Reduktion durch Alkohol in alkalischer Lösung, Filtration des gebildeten Mangansuperoxydhydrates und Ansäuern mit Salpetersäure zur Bestimmung des Chlors mittelst Silbernitrats auf gewichtsanalytischem Wege.

Nicht uninteressant erscheint es, wie so eine Methode sich aus der anderen entwickelt hat, und es wäre in der That in der letzt-erwähnten in der langen Reihe eine vollständige Lösung des Problems zu erblicken, wenn dieselbe mit der vollendeten wissenschaftlichen Schärfe eine schnellere Ausführbarkeit verbände und sich weniger von der absoluten Reinheit zahlreicher Reagenzien<sup>3</sup> abhängig machte, wenn sie vor allem die maßanalytische Bestimmung des freigemachten Halogens mittelst Thiosulfats nach Auffangen in Jodkalium gestattete, was aber leider wegen der Verwendung des Nitrits sowohl bei Jod als bei Brom ausgeschlossen ist.

Die im folgenden von uns vorzuschlagende Methode vereinigt beide Vorteile und beruht lediglich auf einer Kombination bzw. Modifikation einiger der erwähnten Methoden:

GOOCH und BROWNING<sup>4</sup> machen, wie angeführt, das Jod durch Kochen mit Kaliumarseniat und Schwefelsäure frei und titrieren die gebildete arsenige Säure, wobei, wie sie finden, vorhandene Chloride infolge von Verflüchtigung von Arsenchlorür zu niedrige, vorhandene Bromide durch gleichzeitige Reduktion der Arsensäure durch

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* 81, 276; vergl. auch GRAHAM-OTTO-MICHAELIS, II, 1, 253.

<sup>3</sup> Abgesehen von der Reinheit aller übrigen Reagenzien, muß NaOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> absolut chlorfrei sein.

<sup>4</sup> l. c.

Vorschläge von GOOCH<sup>1</sup> mittelst Kaliumnitrit und Schwefelsäure freigemacht, wobei Wasserdampf das Halogen in eine Mischung von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd übertreibt. Diese Lösung führt, wie LENSSEN<sup>2</sup> gezeigt hat, das Jod sofort in Jodid über, oxydiert entweichende salpetrige Säure zu Salpetersäure und wird nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt, wieder mehrere Stunden erwärmt und darauf mit Silbernitrat gefällt. Kaliumpermanganat und Essigsäure dienen dann dazu, um aus dem alkalisch gemachten, auf 50 ccm konzentrierten Rückstand das Brom frei zu machen, welches in gleicher Weise ausgetrieben und in der Vorlage in Bromid übergeführt und bestimmt wird. Der nun verbleibende Rest dient nach Reduktion durch Alkohol in alkalischer Lösung, Filtration des gebildeten Mangansuperoxydhydrates und Ansäuern mit Salpetersäure zur Bestimmung des Chlors mittelst Silbernitrats auf gewichtsanalytischem Wege.

Nicht uninteressant erscheint es, wie so eine Methode sich aus der anderen entwickelt hat, und es wäre in der That in der letzt-erwähnten in der langen Reihe eine vollständige Lösung des Problems zu erblicken, wenn dieselbe mit der vollendeten wissenschaftlichen Schärfe eine schnellere Ausführbarkeit verbände und sich weniger von der absoluten Reinheit zahlreicher Reagenzien<sup>3</sup> abhängig machte, wenn sie vor allem die maßanalytische Bestimmung des freigemachten Halogens mittelst Thiosulfats nach Auffangen in Jodkalium gestattete, was aber leider wegen der Verwendung des Nitrits sowohl bei Jod als bei Brom ausgeschlossen ist.

Die im folgenden von uns vorzuschlagende Methode vereinigt beide Vorteile und beruht lediglich auf einer Kombination bzw. Modifikation einiger der erwähnten Methoden:

GOOCH und BROWNING<sup>4</sup> machen, wie angeführt, das Jod durch Kochen mit Kaliumarseniat und Schwefelsäure frei und titrieren die gebildete arsenige Säure, wobei, wie sie finden, vorhandene Chloride infolge von Verflüchtigung von Arsenchlorür zu niedrige, vorhandene Bromide durch gleichzeitige Reduktion der Arsensäure durch

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* 81, 276; vergl. auch GRAHAM-OTTO-MICHAELIS, II, 1, 253.

<sup>3</sup> Abgesehen von der Reinheit aller übrigen Reagenzien, muß NaOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> absolut chlorfrei sein.

<sup>4</sup> l. c.

Bromwasserstoff etwas zu hohe Resultate veranlassen, bei gleichzeitiger Anwesenheit beider demnach die richtigsten Resultate erhalten werden. Die zu untersuchende Substanz, die höchstens je 0.5 g der Halogen-salze enthalten soll, wird nach ihrem Vorschlage in einem Erlenmeyer-kolben von 300 ccm Kapazität in Wasser gelöst, mit einer Lösung von 2 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  und 20 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) versetzt, dann wird auf 100 ccm verdünnt und auf 35 ccm eingekocht. Nach dem Erkalten wird mit Natronlauge nahezu, mit Kaliumbicarbonat vollständig neu-tralisiert, 20 ccm einer kalt gesättigten Lösung des letzteren zugefügt und mit Jodlösung titriert. Zweckmäfsig erscheint ihnen das An-bringen von Korrekturen: Es ist eine, abgesehen von dem Jodid, die übrigen Stoffe enthaltende Lösung für sich zu titrieren, es sind ferner annähernd die Mengen der vorhandenen Chloride und Bromide zu kennen, um einen bestimmten Wert zum gefundenen Resultate zu addieren, bezw. zu subtrahieren. —

Als wir genau nach den Angaben von GOOCH und BROWNIG arbeiteten, erhielten wir auch bei Anwendung von Kaliumjodid allein stets zu hohe Resultate, denn

Angewendetes KJ	1. 0.2092 g	ergab nach Gch.-B.	0.2112 g KJ
	2. 0.1968 „		0.2031 „
	3. 0.3031 „		0.3077 „
	4. 0.2653 „		0.2709 „
	5. 0.3169 „		0.3202 „

und auch unter veränderten Versuchsbedingungen gestaltete sich das Ergebnis nicht günstiger. Es wurde, während bei Versuch 1—5 die Schwefelsäure im Verhältnis 1 Volum  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1 Volum  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt wurde, hier 1 Gew.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 1 Gew.  $\text{H}_2\text{O}$  gemengt und nach dem Zusatz stets auf 100 ccm verdünnt.

Angewendet	Gelöst in ccm	Zugesetzte ccm	Gefunden
KJ	$\text{H}_2\text{O}$	verd. $\text{H}_2\text{SO}_4$	KJ
6. 0.2848	10	20	0.2862
7. 0.2637	15	20	0.2667
8. 0.2641	15	20	0.2654
9. 0.2702	20	20	0.2730
10. 0.2321	30	20	0.2304
11. 0.2893	25	20	0.2957
12. 0.2283	25	20	0.2338

Dieser Fehler ist aber lediglich auf die bei der Titra-tion vorhandene grofse Salzmenge zurückzuführen, denn, wenn man das freiwerdende Jod in Jodkalium auffängt und mit Thiosulfat titriert, erhält man, wie aus den weiter unten folgenden Beleganalysen hervorgeht, die richtigen Werte.

Bromwasserstoff etwas zu hohe Resultate veranlassen, bei gleichzeitiger Anwesenheit beider demnach die richtigsten Resultate erhalten werden. Die zu untersuchende Substanz, die höchstens je 0.5 g der Halogen-salze enthalten soll, wird nach ihrem Vorschlage in einem Erlenmeyer-kolben von 300 ccm Kapazität in Wasser gelöst, mit einer Lösung von 2 g  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  und 20 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) versetzt, dann wird auf 100 ccm verdünnt und auf 35 ccm eingekocht. Nach dem Erkalten wird mit Natronlauge nahezu, mit Kaliumbicarbonat vollständig neu-tralisiert, 20 ccm einer kalt gesättigten Lösung des letzteren zugefügt und mit Jodlösung titriert. Zweckmäfsig erscheint ihnen das An-bringen von Korrekturen: Es ist eine, abgesehen von dem Jodid, die übrigen Stoffe enthaltende Lösung für sich zu titrieren, es sind ferner annähernd die Mengen der vorhandenen Chloride und Bromide zu kennen, um einen bestimmten Wert zum gefundenen Resultate zu addieren, bezw. zu subtrahieren. —

Als wir genau nach den Angaben von GOOCH und BROWNIG arbeiteten, erhielten wir auch bei Anwendung von Kaliumjodid allein stets zu hohe Resultate, denn

Angewendetes KJ	1. 0.2092 g	ergab nach Gch.-B.	0.2112 g KJ
	2. 0.1968 „		0.2031 „
	3. 0.3031 „		0.3077 „
	4. 0.2653 „		0.2709 „
	5. 0.3169 „		0.3202 „

und auch unter veränderten Versuchsbedingungen gestaltete sich das Ergebnis nicht günstiger. Es wurde, während bei Versuch 1—5 die Schwefelsäure im Verhältnis 1 Volum  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1 Volum  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt wurde, hier 1 Gew.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 1 Gew.  $\text{H}_2\text{O}$  gemengt und nach dem Zusatz stets auf 100 ccm verdünnt.

Angewendet	Gelöst in ccm	Zugesetzte ccm	Gefunden
KJ	$\text{H}_2\text{O}$	verd. $\text{H}_2\text{SO}_4$	KJ
6. 0.2848	10	20	0.2862
7. 0.2637	15	20	0.2667
8. 0.2641	15	20	0.2654
9. 0.2702	20	20	0.2730
10. 0.2321	30	20	0.2304
11. 0.2893	25	20	0.2957
12. 0.2283	25	20	0.2338

Dieser Fehler ist aber lediglich auf die bei der Titra-tion vorhandene grofse Salzmenge zurückzuführen, denn, wenn man das freiwerdende Jod in Jodkalium auffängt und mit Thiosulfat titriert, erhält man, wie aus den weiter unten folgenden Beleganalysen hervorgeht, die richtigen Werte.

Der durch die Anwesenheit von Bromid beim Arbeiten nach GOOCH und BROWNING bedingte Fehler kann auf 2—4% steigen, wie aus den folgenden Resultaten ersichtlich:

	Angewendet		Gefunden KJ
	KBr in 25 ccm H <sub>2</sub> O	KJ gelöst	
13.	0.2798	0.2072	0.2141 (+2.5%)
14.	0.1502	0.3182	0.3278 (+3%)
15.	0.2043	0.1974	0.2059 (+4%)
16.	0.4589	0.2154	0.2247 (+4%)

Jedoch fällt auch dieser Fehler fort, d. h., man erhält wieder nur Werte, die denen bei Anwendung von KJ allein gefundenen entsprechen, wenn man nicht auf 35 ccm, wie die Verfasser vorschlagen, sondern höchstens auf 50 ccm eindampft; bei Innehaltung dieser Bedingungen stellen sich die Resultate wieder, wie folgt:

17. 0.5032 KBr und 0.2147 KJ ergeben 0.2165 KJ (+0.8%)  
 18. 0.6111 „ „ 0.1599 „ „ 0.1617 „ (+1.2%).

Es wirkt also bei Innehaltung dieser Konzentration die in Lösung befindliche Bromwasserstoffsäure nicht reduzierend auf die Arsensäure ein, aber es findet sich auch die Gesamtmenge des Broms quantitativ im Rückstande vor, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht:

Beliebige Mengen von Jodkalium wurden mit bestimmten Mengen einer Bromkaliumlösung, deren Gehalt gewichtsanalytisch bestimmt war, versetzt, 2 g KH<sub>2</sub>As<sub>4</sub>, 20 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) hinzugefügt und auf 150 ccm mit Wasser aufgefüllt. Durch Eindampfen auf 60 ccm wurde das Jod verflüchtigt, worauf die Lösung farblos erscheinen muß, andernfalls nochmals verdünnt und eingeeengt wird. Darauf wurde wieder der Bromgehalt mit Silbernitrat gewichtsanalytisch festgestellt:

19. 0.2484 KBr = 0.1670 Br ergaben 0.3936 g AgBr = 0.1675 g Br  
 20. 0.4968 „ = 0.3339 „ „ 0.7842 g „ = 0.3337 g „ <sup>1</sup>

Bei Innehaltung derselben Versuchsbedingungen wirkt aber auch die Gegenwart von Chlorid nicht auf das Resultat ein, da, als in gleicher Weise mit einem Gemenge von Jodid und Chlorid gearbeitet wurde, ergaben

21. 0.3898 KCl : 0.7510 g AgCl = 0.3892 g KCl.

<sup>1</sup> Durch Reduktion im Wasserstoffstrome wurde die Menge des Silbers im Niederschlage ermittelt und die Abwesenheit von Jod bewiesen.

Der durch die Anwesenheit von Bromid beim Arbeiten nach GOOCH und BROWNING bedingte Fehler kann auf 2—4% steigen, wie aus den folgenden Resultaten ersichtlich:

	Angewendet		Gefunden KJ
	KBr in 25 ccm H <sub>2</sub> O	KJ gelöst	
13.	0.2798	0.2072	0.2141 (+2.5%)
14.	0.1502	0.3182	0.3278 (+3%)
15.	0.2043	0.1974	0.2059 (+4%)
16.	0.4589	0.2154	0.2247 (+4%)

Jedoch fällt auch dieser Fehler fort, d. h., man erhält wieder nur Werte, die denen bei Anwendung von KJ allein gefundenen entsprechen, wenn man nicht auf 35 ccm, wie die Verfasser vorschlagen, sondern höchstens auf 50 ccm eindampft; bei Innehaltung dieser Bedingungen stellen sich die Resultate wieder, wie folgt:

17. 0.5032 KBr und 0.2147 KJ ergeben 0.2165 KJ (+0.8%)  
 18. 0.6111 „ „ 0.1599 „ „ 0.1617 „ (+1.2%).

Es wirkt also bei Innehaltung dieser Konzentration die in Lösung befindliche Bromwasserstoffsäure nicht reduzierend auf die Arsensäure ein, aber es findet sich auch die Gesamtmenge des Broms quantitativ im Rückstande vor, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht:

Beliebige Mengen von Jodkalium wurden mit bestimmten Mengen einer Bromkaliumlösung, deren Gehalt gewichtsanalytisch bestimmt war, versetzt, 2 g KH<sub>2</sub>As<sub>4</sub>, 20 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) hinzugefügt und auf 150 ccm mit Wasser aufgefüllt. Durch Eindampfen auf 60 ccm wurde das Jod verflüchtigt, worauf die Lösung farblos erscheinen muß, andernfalls nochmals verdünnt und eingeeengt wird. Darauf wurde wieder der Bromgehalt mit Silbernitrat gewichtsanalytisch festgestellt:

19. 0.2484 KBr = 0.1670 Br ergaben 0.3936 g AgBr = 0.1675 g Br  
 20. 0.4968 „ = 0.3339 „ „ 0.7842 g „ = 0.3337 g „ <sup>1</sup>

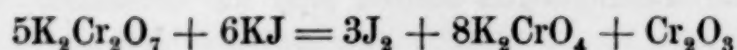
Bei Innehaltung derselben Versuchsbedingungen wirkt aber auch die Gegenwart von Chlorid nicht auf das Resultat ein, da, als in gleicher Weise mit einem Gemenge von Jodid und Chlorid gearbeitet wurde, ergaben

21. 0.3898 KCl : 0.7510 g AgCl = 0.3892 g KCl.

<sup>1</sup> Durch Reduktion im Wasserstoffstrome wurde die Menge des Silbers im Niederschlage ermittelt und die Abwesenheit von Jod bewiesen.

Es läßt sich somit unter geringer Veränderung der von GOOCH und BROWNING angegebenen Konzentration das Jod quantitativ ohne Verlust an Brom und Chlor austreiben, und es ergibt sich der wahre Jodgehalt des Gemenges, wenn man an Stelle der von ihnen empfohlenen Titration der gebildeten arsenigen Säure das in KJ aufgefangene Jod mit Thiosulfat titriert. Hierzu bedient man sich des später zu beschreibenden Apparates. —

Eine Möglichkeit, in dem nach dem Abdestillieren des Jods zurückbleibenden Gemisch von Chlorid und Bromid das Brom schnell zu bestimmen, schien uns die von DECHAN angegebene oben erwähnte Methode zu gewähren. Während nach ihm aus Jodiden durch eine sehr konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat alles Jod nach der Gleichung



freigemacht wird, bleiben Bromide hierbei unzersetzt, werden jedoch durch eine angesäuerte Lösung des Bichromates unter Zurücklassung des gesamten Chlorides, das dann mit  $\text{AgNO}_3$  bestimmt wird, gleichfalls zerlegt.

Zur Ausführung dieser Methode wird das Gemenge der Salze in einem ca. 300 ccm fassenden Destillationskolben mit einer Lösung von 40 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  zum Sieden erhitzt, das Jod mit Wasserdampf in die mit Jodkalium beschickte Vorlage übergetrieben, dann mit Thiosulfat titriert und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in gleicher Weise zur Bestimmung des Broms verfahren. Das im Rückstande befindliche Chlorid wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Silbernitrat gefällt.

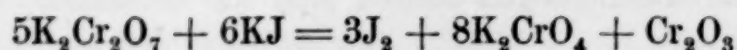
Wie aus den folgenden, der Originalarbeit entnommenen, mitgeteilten Beleganalysen hervorgeht, sind die erhaltenen Resultate nicht besonders befriedigende:

	Chlor		Brom		Jod	
	Angew.	Gef.	Angew.	Gef.	Angew.	Gef.
I.	0.0123	0.0122	0.0126	0.01254	0.01443	0.01441
II.	0.056	—	0.0252	0.0250	0.0288	0.02833
III.	0.194	—	0.0504	0.05009	0.0576	0.05628

DECHAN führt diesen Übelstand auf die Anwendung von Kautschukverbindungen an seinem Apparat zurück und spricht die

Es läßt sich somit unter geringer Veränderung der von GOOCH und BROWNING angegebenen Konzentration das Jod quantitativ ohne Verlust an Brom und Chlor austreiben, und es ergibt sich der wahre Jodgehalt des Gemenges, wenn man an Stelle der von ihnen empfohlenen Titration der gebildeten arsenigen Säure das in KJ aufgefangene Jod mit Thiosulfat titriert. Hierzu bedient man sich des später zu beschreibenden Apparates. —

Eine Möglichkeit, in dem nach dem Abdestillieren des Jods zurückbleibenden Gemisch von Chlorid und Bromid das Brom schnell zu bestimmen, schien uns die von DECHAN angegebene oben erwähnte Methode zu gewähren. Während nach ihm aus Jodiden durch eine sehr konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat alles Jod nach der Gleichung



freigemacht wird, bleiben Bromide hierbei unzersetzt, werden jedoch durch eine angesäuerte Lösung des Bichromates unter Zurücklassung des gesamten Chlorides, das dann mit  $\text{AgNO}_3$  bestimmt wird, gleichfalls zerlegt.

Zur Ausführung dieser Methode wird das Gemenge der Salze in einem ca. 300 ccm fassenden Destillationskolben mit einer Lösung von 40 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  zum Sieden erhitzt, das Jod mit Wasserdampf in die mit Jodkalium beschickte Vorlage übergetrieben, dann mit Thiosulfat titriert und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in gleicher Weise zur Bestimmung des Broms verfahren. Das im Rückstande befindliche Chlorid wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Silbernitrat gefällt.

Wie aus den folgenden, der Originalarbeit entnommenen, mitgeteilten Beleganalysen hervorgeht, sind die erhaltenen Resultate nicht besonders befriedigende:

	Chlor		Brom		Jod	
	Angew.	Gef.	Angew.	Gef.	Angew.	Gef.
I.	0.0123	0.0122	0.0126	0.01254	0.01443	0.01441
II.	0.056	—	0.0252	0.0250	0.0288	0.02833
III.	0.194	—	0.0504	0.05009	0.0576	0.05628

DECHAN führt diesen Übelstand auf die Anwendung von Kautschukverbindungen an seinem Apparat zurück und spricht die

Erwartung aus, daß sich mit einem geeigneteren Apparat bessere Resultate erzielen lassen, hat auch thatsächlich nachher einen nur aus Glasteilen bestehenden Apparat angegeben, ohne jedoch dabei zu bemerken, ob sich seine Erwartung erfüllt habe.

DECHAN hat außerdem die Prüfung seiner Methode nur mit äußerst geringen Substanzmengen durchgeführt (Max. ca. 0.05 g, Min. 0.01 g), und schon innerhalb dieser engen Grenzen wächst der Fehler auf 2—3%; bei 0.07 g Jodid ist es nach unseren Versuchen sehr schwierig, das gesamte Jod überzudestillieren, und ganz unmöglich wird dies, wenn man mit größeren Mengen arbeitet. Dies geht aus den folgenden Versuchen hervor:

Das Jod wurde hierbei in Form einer gewichtsanalytisch gestellten Jodkaliumlösung verwendet.

22. Angew. 0.01967 g Jod, 0.01753 g Brom. Eine halbe Stunde mit Unterbrechungen destilliert: Gef. 0.01896 g Jod 0.01967 g Brom. Es war also Jod im Rückstande verblieben.
23. 0.01892 g Jod ergaben 0.018585 g Jod.
24. 0.05493 g Jod ergaben: nach 10 Minuten 0.04173 g  
                                  " 20       " 0.05008 "  
                                  " 40       " 0.0547 "  
                                  bei weiterem Erhitzen nicht mehr Jod.
25. 0.06524 g Jod, mit Wasserdampf destilliert, ergaben nach 3 mal einviertelstündigem Destillieren 0.05688 g Jod, dann nur noch Spuren.
26. 0.1374 g Jod, mit Wasserdampf destilliert, ergaben nach 1 Stunde 0.08956 g Jod, bei weiterem Erhitzen nur noch Spuren.

Unterbricht man bei diesen Destillationen die Operation einen Augenblick und erhitzt dann von neuem, so gehen stets im ersten Moment noch geringe Mengen von Jod über, ohne daß dies bei ununterbrochenem Arbeiten der Fall ist.

Liefert so, wie ersichtlich, die DECHANSche Methode für Jod unbrauchbare Werte, so läßt sie sich doch gut benutzen zur Zerlegung der Bromide, ohne daß anwesendes Chlorid schädlich wirkt, vorausgesetzt, daß man nicht so weit wie DECHAN, sondern nur auf höchstens 150 ccm konzentriert, was sich bei der Anwendung von Wasserdampf zur Destillation bequem erreichen läßt. Als nämlich ein Gemisch von Bromkalium und Chlorkalium im Erlenmeyerkolben mit einer Lösung von 20 g Kaliumbichromat und 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) auf 200 ccm verdünnt und das freiwerdende Brom durch Einkochen auf 140 ccm vollständig verjagt wurde, ergab die gewichtsanalytische Chlorbestimmung im Rückstand:

Erwartung aus, daß sich mit einem geeigneteren Apparat bessere Resultate erzielen lassen, hat auch thatsächlich nachher einen nur aus Glasteilen bestehenden Apparat angegeben, ohne jedoch dabei zu bemerken, ob sich seine Erwartung erfüllt habe.

DECHAN hat außerdem die Prüfung seiner Methode nur mit äußerst geringen Substanzmengen durchgeführt (Max. ca. 0.05 g, Min. 0.01 g), und schon innerhalb dieser engen Grenzen wächst der Fehler auf 2—3%; bei 0.07 g Jodid ist es nach unseren Versuchen sehr schwierig, das gesamte Jod überzudestillieren, und ganz unmöglich wird dies, wenn man mit größeren Mengen arbeitet. Dies geht aus den folgenden Versuchen hervor:

Das Jod wurde hierbei in Form einer gewichtsanalytisch gestellten Jodkaliumlösung verwendet.

22. Angew. 0.01967 g Jod, 0.01753 g Brom. Eine halbe Stunde mit Unterbrechungen destilliert: Gef. 0.01896 g Jod 0.01967 g Brom. Es war also Jod im Rückstande verblieben.
23. 0.01892 g Jod ergaben 0.018585 g Jod.
24. 0.05493 g Jod ergaben: nach 10 Minuten 0.04173 g  
" 20 " 0.05008 "  
" 40 " 0.0547 "  
bei weiterem Erhitzen nicht mehr Jod.
25. 0.06524 g Jod, mit Wasserdampf destilliert, ergaben nach 3 mal einviertelstündigem Destillieren 0.05688 g Jod, dann nur noch Spuren.
26. 0.1374 g Jod, mit Wasserdampf destilliert, ergaben nach 1 Stunde 0.08956 g Jod, bei weiterem Erhitzen nur noch Spuren.

Unterbricht man bei diesen Destillationen die Operation einen Augenblick und erhitzt dann von neuem, so gehen stets im ersten Moment noch geringe Mengen von Jod über, ohne daß dies bei ununterbrochenem Arbeiten der Fall ist.

Liefert so, wie ersichtlich, die DECHANSche Methode für Jod unbrauchbare Werte, so läßt sie sich doch gut benutzen zur Zerlegung der Bromide, ohne daß anwesendes Chlorid schädlich wirkt, vorausgesetzt, daß man nicht so weit wie DECHAN, sondern nur auf höchstens 150 ccm konzentriert, was sich bei der Anwendung von Wasserdampf zur Destillation bequem erreichen läßt. Als nämlich ein Gemisch von Bromkalium und Chlorkalium im Erlenmeyerkolben mit einer Lösung von 20 g Kaliumbichromat und 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) auf 200 ccm verdünnt und das freiwerdende Brom durch Einkochen auf 140 ccm vollständig verjagt wurde, ergab die gewichtsanalytische Chlorbestimmung im Rückstand:

	bei Anwendung von			
	KBr	KCl	AgCl	= KCl
27.	0.1266	0.1663	0.3183	0.1658
28.	0.1266	0.3785	0.7279	0.3776

und als zur Kontrolle wechselnde Quantitäten von Chlorkalium allein mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure destilliert wurden, liefs sich im Destillat kein Chlor nachweisen. (Belege folgen später.)

Demgemäfs läfst sich die DECHANSche Methode unter Veränderung der Konzentration für die Bestimmung des Broms in Bromiden neben Chloriden gut anwenden, und durch Kombination derselben mit der in geeigneter Weise veränderten von GOOCH und BROWNING läfst sich somit in ein und demselben Apparate zunächst das Jod, dann das Brom abdestillieren und in Jodkalium absorbieren. —

Es war somit nur noch notwendig, für die Zersetzung des im Rückstand befindlichen Chlorids zu Salzsäure oder Chlor eine passende Methode ausfindig zu machen. Aber aus den angeführten Litteraturquellen war schon zu entnehmen, dafs dies sich schwer ermöglichen lassen würde, und in der That schlugen alle diesbezüglichen Versuche vollständig fehl.

Die direkte maßanalytische Bestimmung durch  $\text{AgNO}_3$  und Rhodanammon ist wegen der grofsen Menge vorhandenen Chromats nicht ausführbar, da der Farbumschlag nicht zu erkennen ist. Derselbe Übelstand macht sich bemerkbar, wenn man nach Neutralisation mit Natronlauge mit neutraler Silbernitratlösung nach MOHR arbeitet, und auch Ausfällen der Säuren mit überschüssigem Barythydrat und Titration der abfiltrierten und neutralisierten farblosen Lösung giebt zu niedrige Werte, da das Baryumsulfat Chloride einschließt.

Nicht minder mißglückten zahlreiche Versuche, das im Rückstand befindliche Chlorid durch Oxydationsmittel in Chlor überzuführen, um dieses in Kaliumjodid zu absorbieren. Weder Kaliumpermanganat noch Kaliumnitrat machen alles Chlor frei, was wohl auf die grofse Menge anwesenden Chromats zurückzuführen ist. —

Es bleibt also nur übrig, wie dies in gleicher Weise von den anderen Autoren geschieht, das Chlor im Rückstande gewichtsanalytisch zu bestimmen, und demgemäfs gestaltet sich unsere Methode zur Bestimmung der drei Halogene nebeneinander, wie folgt:

	bei Anwendung von			
	KBr	KCl	AgCl	= KCl
27.	0.1266	0.1663	0.3183	0.1658
28.	0.1266	0.3785	0.7279	0.3776

und als zur Kontrolle wechselnde Quantitäten von Chlorkalium allein mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure destilliert wurden, liefs sich im Destillat kein Chlor nachweisen. (Belege folgen später.)

Demgemäfs läfst sich die DECHANSche Methode unter Veränderung der Konzentration für die Bestimmung des Broms in Bromiden neben Chloriden gut anwenden, und durch Kombination derselben mit der in geeigneter Weise veränderten von GOOCH und BROWNING läfst sich somit in ein und demselben Apparate zunächst das Jod, dann das Brom abdestillieren und in Jodkalium absorbieren. —

Es war somit nur noch notwendig, für die Zersetzung des im Rückstand befindlichen Chlorids zu Salzsäure oder Chlor eine passende Methode ausfindig zu machen. Aber aus den angeführten Litteraturquellen war schon zu entnehmen, dafs dies sich schwer ermöglichen lassen würde, und in der That schlugen alle diesbezüglichen Versuche vollständig fehl.

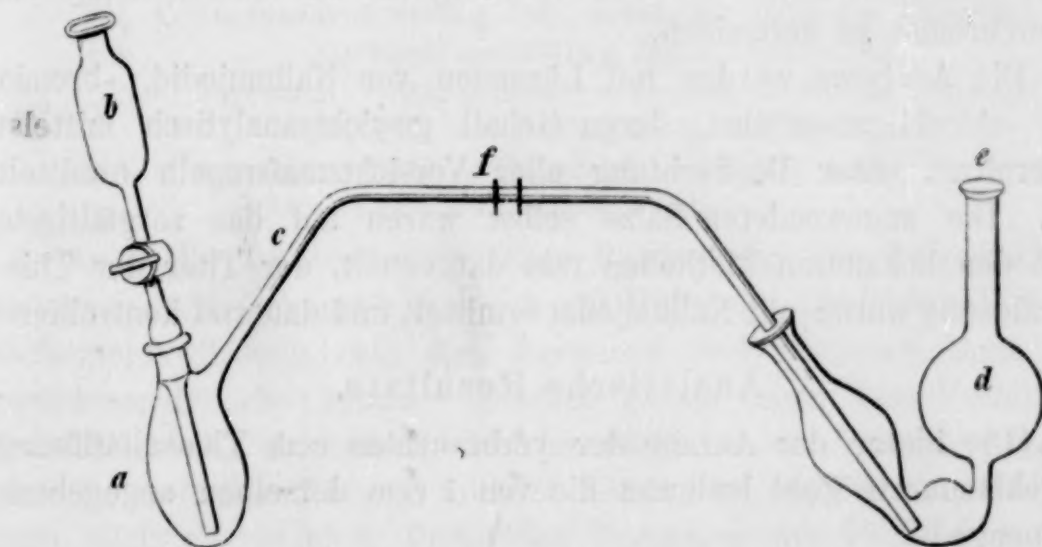
Die direkte mafsanalytische Bestimmung durch  $\text{AgNO}_3$  und Rhodanammon ist wegen der grofsen Menge vorhandenen Chromats nicht ausführbar, da der Farbumschlag nicht zu erkennen ist. Derselbe Übelstand macht sich bemerkbar, wenn man nach Neutralisation mit Natronlauge mit neutraler Silbernitratlösung nach MOHR arbeitet, und auch Ausfällen der Säuren mit überschüssigem Barythydrat und Titration der abfiltrierten und neutralisierten farblosen Lösung giebt zu niedrige Werte, da das Baryumsulfat Chloride einschließt.

Nicht minder mißglückten zahlreiche Versuche, das im Rückstand befindliche Chlorid durch Oxydationsmittel in Chlor überzuführen, um dieses in Kaliumjodid zu absorbieren. Weder Kaliumpermanganat noch Kaliumnitrat machen alles Chlor frei, was wohl auf die grofse Menge anwesenden Chromats zurückzuführen ist. —

Es bleibt also nur übrig, wie dies in gleicher Weise von den anderen Autoren geschieht, das Chlor im Rückstande gewichtsanalytisch zu bestimmen, und demgemäfs gestaltet sich unsere Methode zur Bestimmung der drei Halogene nebeneinander, wie folgt:

Der zur Verwendung kommende Apparat lehnt sich in seiner Form an den von STORTENBECKER<sup>1</sup> und von TOPF<sup>2</sup> verwendeten an:

Die etwa 300 ccm fassende Destillationsretorte *a* trägt einerseits einen eingeschliffenen, bis nahe zum Boden führenden Hahntrichter *b*, andererseits ein erst aufwärts, dann horizontal, schliesslich abwärts verlaufendes Ableitungsrohr *c*, welches in die nach Art der PELIGOT-schen Röhre gestaltete, beiderseits offene Vorlage *d*, ohne damit fest verbunden zu werden, eingeführt wird. Die mit zur Absperrung genügender Jodkaliumlösung beschickte Vorlage kann bei *e* mit einem mit derselben Lösung gefüllten Perlrohr verschlossen werden und befindet sich behufs Kühlung durch fließendes Wasser in einer tiefen Schale. Bei *f* wird das Ableitungsrohr von einem leichten Stativ gehalten.

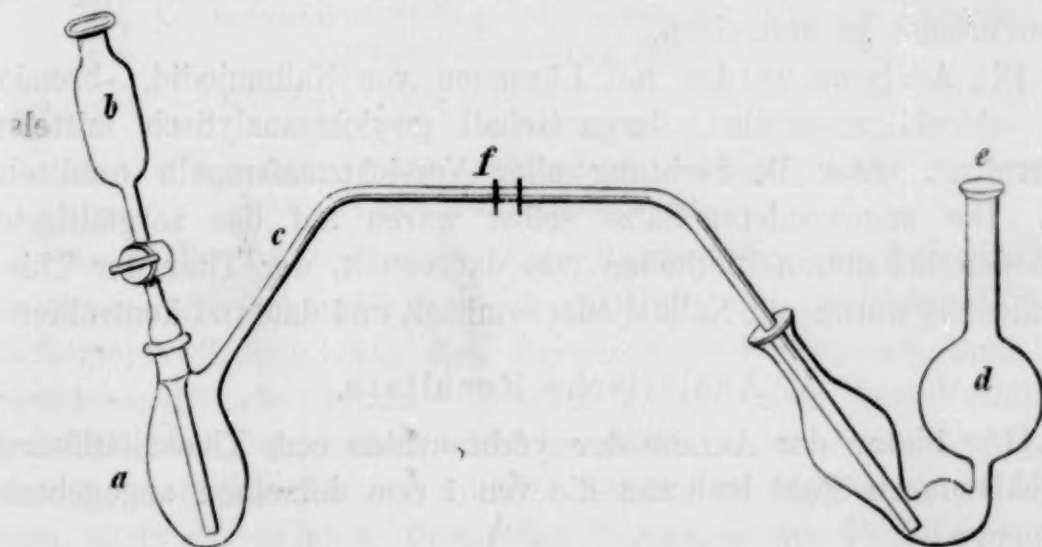


Nach Einführung von *c* in die Vorlage wird die in *a* befindliche Lösung der Halogene mit ca. 2 g reinem arsensaurem Kali ( $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ) versetzt, mit Wasser darauf auf 100 ccm verdünnt, der Trichter eingeführt, 20 ccm Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) zugegeben, der durch sofortige Jodausscheidung gelb gefärbte Kolbeninhalt über einer kleinen Flamme auf dem Drahtnetz langsam angewärmt und das Jod schliesslich durch Sieden, was durch Einleiten von Wasserdampf unterstützt wird, in die gekühlte Vorlage übergetrieben. Nach Entfärbung des Kolbeninhalts setzt man das Kochen noch einige Zeit fort, konzentriert jedoch niemals unter 50 ccm, zieht bei untergehaltener Flamme den Apparat am Stativ

<sup>1</sup> l. c. <sup>2</sup> l. c.

Der zur Verwendung kommende Apparat lehnt sich in seiner Form an den von STORTENBECKER<sup>1</sup> und von TOPF<sup>2</sup> verwendeten an:

Die etwa 300 ccm fassende Destillationsretorte *a* trägt einerseits einen eingeschliffenen, bis nahe zum Boden führenden Hahntrichter *b*, andererseits ein erst aufwärts, dann horizontal, schliesslich abwärts verlaufendes Ableitungsrohr *c*, welches in die nach Art der PELIGOT-schen Röhre gestaltete, beiderseits offene Vorlage *d*, ohne damit fest verbunden zu werden, eingeführt wird. Die mit zur Absperrung genügender Jodkaliumlösung beschickte Vorlage kann bei *e* mit einem mit derselben Lösung gefüllten Perlrohr verschlossen werden und befindet sich behufs Kühlung durch fließendes Wasser in einer tiefen Schale. Bei *f* wird das Ableitungsrohr von einem leichten Stativ gehalten.



Nach Einführung von *c* in die Vorlage wird die in *a* befindliche Lösung der Halogene mit ca. 2 g reinem arsensaurem Kali ( $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ) versetzt, mit Wasser darauf auf 100 ccm verdünnt, der Trichter eingeführt, 20 ccm Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) zugegeben, der durch sofortige Jodausscheidung gelb gefärbte Kolbeninhalt über einer kleinen Flamme auf dem Drahtnetz langsam angewärmt und das Jod schliesslich durch Sieden, was durch Einleiten von Wasserdampf unterstützt wird, in die gekühlte Vorlage übergetrieben. Nach Entfärbung des Kolbeninhalts setzt man das Kochen noch einige Zeit fort, konzentriert jedoch niemals unter 50 ccm, zieht bei untergehaltener Flamme den Apparat am Stativ

<sup>1</sup> l. c. <sup>2</sup> l. c.

aus der Vorlage, spült das Rohr in ein Becherglas hinein ab, fügt den Inhalt der Vorlage hinzu und titriert mit  $\frac{1}{20}$  Thiosulfat in bekannter Weise. Die ganze Operation dauert höchstens eine halbe Stunde.

Inzwischen hat sich der Apparat abgekühlt und wird dann wieder in die frisch beschickte Vorlage eingeführt, worauf durch den Trichter eine Lösung von 10 g Kaliumbichromat in 50 ccm Wasser zugefügt und sodann auf 180—200 ccm verdünnt wird. Beim Anwärmen geht die Hauptmenge des Broms sofort über, doch wird darauf noch  $\frac{1}{4}$  Stunde ein mäßiger Dampfstrom ohne direktes Erhitzen der Retorte eingeleitet<sup>1</sup> und dann das ausgeschiedene Jod in angegebener Weise titriert.

Der abgekühlte Retorteninhalt wird in einem Becherglase mit Wasser stark verdünnt und nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat schwach erwärmt, um die Ausscheidung von Silberchromat zu vermeiden.

Die Analysen wurden mit Lösungen von Kaliumjodid, -bromid und -chlorid ausgeführt, deren Gehalt gewichtsanalytisch mittelst Silbernitrat unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln ermittelt war. Die angewendeten Salze selbst waren auf das sorgfältigste nach den bekannten Methoden rein dargestellt, der Titer der Thiosulfatlösung wurde mit Kaliumjodat ermittelt und dauernd kontrolliert.

#### Analytische Resultate.

(Die hinter der Anzahl der verbrauchten ccm Thiosulfatlösung eingeklammerte Zahl bedeutet die von 1 ccm derselben angegebene Jodmenge.)

29. Angewandt: 0.1892 g Jod; verbraucht: 30 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.1887 g Jod = 99.74% Jod.
30. Angewandt: 0.01892 g Jod; verbraucht: 3.01 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.01893 g Jod = 100.00% Jod.
31. Angewandt: 0.00567 g Jod; verbraucht: 4.48 ccm Thiosulfat  
(0.00126) = 0.005648 g Jod = 99.62% Jod.

<sup>1</sup> Trotzdem nämlich nach bereits sehr kurzer Zeit im Destillationsrohr keine braunen Dämpfe mehr auftreten, ist die Austreibung des Broms nicht vollendet. SCHIERHOLZ (l. c.) führt dies darauf zurück, daß in der Hitze Brom und Wasserdampf unter teilweiser Bildung von Bromwasserstoff und unterbromiger Säure, die beide farblos seien, aufeinander einwirken, während beim Erkalten sich die Reaktion umkehre und das Brom wieder freiwerde. Da die Existenz der unterbromigen Säure fraglich ist, erscheint uns die Richtigkeit dieser Erklärung es nicht minder, und vermuten wir, daß das Auge eben nur nicht befähigt ist, die äußerst schwache Gelbfärbung bei dem großen Überschusse von Wasserdampf zu erkennen.

aus der Vorlage, spült das Rohr in ein Becherglas hinein ab, fügt den Inhalt der Vorlage hinzu und titriert mit  $\frac{1}{20}$  Thiosulfat in bekannter Weise. Die ganze Operation dauert höchstens eine halbe Stunde.

Inzwischen hat sich der Apparat abgekühlt und wird dann wieder in die frisch beschickte Vorlage eingeführt, worauf durch den Trichter eine Lösung von 10 g Kaliumbichromat in 50 ccm Wasser zugefügt und sodann auf 180—200 ccm verdünnt wird. Beim Anwärmen geht die Hauptmenge des Broms sofort über, doch wird darauf noch  $\frac{1}{4}$  Stunde ein mäßiger Dampfstrom ohne direktes Erhitzen der Retorte eingeleitet<sup>1</sup> und dann das ausgeschiedene Jod in angegebener Weise titriert.

Der abgekühlte Retorteninhalt wird in einem Becherglase mit Wasser stark verdünnt und nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat schwach erwärmt, um die Ausscheidung von Silberchromat zu vermeiden.

Die Analysen wurden mit Lösungen von Kaliumjodid, -bromid und -chlorid ausgeführt, deren Gehalt gewichtsanalytisch mittelst Silbernitrat unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln ermittelt war. Die angewendeten Salze selbst waren auf das sorgfältigste nach den bekannten Methoden rein dargestellt, der Titer der Thiosulfatlösung wurde mit Kaliumjodat ermittelt und dauernd kontrolliert.

#### Analytische Resultate.

(Die hinter der Anzahl der verbrauchten ccm Thiosulfatlösung eingeklammerte Zahl bedeutet die von 1 ccm derselben angegebene Jodmenge.)

29. Angewandt: 0.1892 g Jod; verbraucht: 30 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.1887 g Jod = 99.74% Jod.
30. Angewandt: 0.01892 g Jod; verbraucht: 3.01 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.01893 g Jod = 100.00% Jod.
31. Angewandt: 0.00567 g Jod; verbraucht: 4.48 ccm Thiosulfat  
(0.00126) = 0.005648 g Jod = 99.62% Jod.

<sup>1</sup> Trotzdem nämlich nach bereits sehr kurzer Zeit im Destillationsrohr keine braunen Dämpfe mehr auftreten, ist die Austreibung des Broms nicht vollendet. SCHIERHOLZ (l. c.) führt dies darauf zurück, daß in der Hitze Brom und Wasserdampf unter teilweiser Bildung von Bromwasserstoff und unterbromiger Säure, die beide farblos seien, aufeinander einwirken, während beim Erkalten sich die Reaktion umkehre und das Brom wieder freiwerde. Da die Existenz der unterbromigen Säure fraglich ist, erscheint uns die Richtigkeit dieser Erklärung es nicht minder, und vermuten wir, daß das Auge eben nur nicht befähigt ist, die äußerst schwache Gelbfärbung bei dem großen Überschusse von Wasserdampf zu erkennen.

32. Angewandt: 0.1670 g Brom; verbraucht: 42.35 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.1678 g Brom = 100.48% Brom.
33. a) Angewandt: 0.1892 g Jod; verbraucht: 29.95 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.1884 g Jod = 99.55% Jod.  
b) Angewandt: 0.1670 g Brom; verbraucht: 42.3 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.1675 g Brom = 100.29% Brom.
34. a) Angewandt: 0.05676 g Jod; verbraucht: 9.05 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.05682 g Jod = 100.1% Jod.  
b) Angewandt: 0.167 g Brom; verbraucht: 42.22 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.1672 g Brom = 100.12% Brom.
35. a) Angewandt: 0.09754 g Jod; verbraucht: 15.19 ccm Thiosulfat  
(0.00635) = 0.09750 g Jod = 99.96% Jod.  
b) Angewandt: 0.0835 g Brom; verbraucht: 20.8 ccm Thiosulfat  
(0.00635) = 0.0832 g Brom = 99.64% Brom.  
c) Angewandt: 0.04554 g Cl; gefunden: 0.1837 g AgCl  
= 0.04544 g Cl = 99.78% Chlor.
36. a) Angewandt: 0.09632 g Jod; verbraucht: 15.15 ccm Thiosulfat  
(0.006346) = 0.09614 g Jod = 99.81% Jod.  
b) Angewandt: 0.8383 g Brom; verbraucht: 20.95 ccm Thiosulfat  
(0.006364) = 0.08375 g Brom = 99.90% Brom.  
c) Angewandt: 1.1171 g Cl; gefunden: 4.5065 g AgCl  
= 1.1125 g Cl = 99.6% Chlor.

An Stelle der mäsanalytischen Bestimmung der freigemachten Halogene lässt sich natürlich auch mit Hülfe der alkalischen Wasserstoffsperoxydlösung, wie dies JANNASCH und ASCHOFF thun, die gewichtsanalytische setzen. Hierbei kommt noch der Vorteil in Betracht, dass, da keine salpetrige Säure in die Vorlage gelangt, hier die sofortige Fällung mittelst Silbernitrat möglich ist, und es kann auch ev. in einer Probe des Gemenges die Totalsumme der Halogene etwa nach VOLLHARD, in einer zweiten Brom und Jod nach unserer Methode, das Chlor also aus der Differenz ermittelt werden.

Wir haben schliesslich mittelst unserer Methode einige technische Produkte, so den Bromgehalt der Endlauge, die von den vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall verarbeitet wird, und den Chlorgehalt eines stark chlorhaltigen Rohbroms bestimmt.<sup>1</sup>

Die dickflüssige Lauge, welche neben Chlormagnesium etwa 0.3% Brom enthalten sollte, besafs das spez. Gew. 1.306 und erwies sich als gänzlich jodfrei.

<sup>1</sup> Wir verdanken das Material der Güte des Herrn Kommerzienrats Dr. BORSCH, dem wir dafür zu bestem Danke verpflichtet sind.

32. Angewandt: 0.1670 g Brom; verbraucht: 42.35 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.1678 g Brom = 100.48% Brom.
33. a) Angewandt: 0.1892 g Jod; verbraucht: 29.95 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.1884 g Jod = 99.55% Jod.  
b) Angewandt: 0.1670 g Brom; verbraucht: 42.3 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.1675 g Brom = 100.29% Brom.
34. a) Angewandt: 0.05676 g Jod; verbraucht: 9.05 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.05682 g Jod = 100.1% Jod.  
b) Angewandt: 0.167 g Brom; verbraucht: 42.22 ccm Thiosulfat  
(0.00629) = 0.1672 g Brom = 100.12% Brom.
35. a) Angewandt: 0.09754 g Jod; verbraucht: 15.19 ccm Thiosulfat  
(0.00635) = 0.09750 g Jod = 99.96% Jod.  
b) Angewandt: 0.0835 g Brom; verbraucht: 20.8 ccm Thiosulfat  
(0.00635) = 0.0832 g Brom = 99.64% Brom.  
c) Angewandt: 0.04554 g Cl; gefunden: 0.1837 g AgCl  
= 0.04544 g Cl = 99.78% Chlor.
36. a) Angewandt: 0.09632 g Jod; verbraucht: 15.15 ccm Thiosulfat  
(0.006346) = 0.09614 g Jod = 99.81% Jod.  
b) Angewandt: 0.8383 g Brom; verbraucht: 20.95 ccm Thiosulfat  
(0.006364) = 0.08375 g Brom = 99.90% Brom.  
c) Angewandt: 1.1171 g Cl; gefunden: 4.5065 g AgCl  
= 1.1125 g Cl = 99.6% Chlor.

An Stelle der mäsanalytischen Bestimmung der freigemachten Halogene läßt sich natürlich auch mit Hülfe der alkalischen Wasserstoffsperoxydlösung, wie dies JANNASCH und ASCHOFF thun, die gewichtsanalytische setzen. Hierbei kommt noch der Vorteil in Betracht, daß, da keine salpetrige Säure in die Vorlage gelangt, hier die sofortige Fällung mittelst Silbernitrat möglich ist, und es kann auch ev. in einer Probe des Gemenges die Totalsumme der Halogene etwa nach VOLLHARD, in einer zweiten Brom und Jod nach unserer Methode, das Chlor also aus der Differenz ermittelt werden.

Wir haben schließlich mittelst unserer Methode einige technische Produkte, so den Bromgehalt der Endlauge, die von den vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall verarbeitet wird, und den Chlorgehalt eines stark chlorhaltigen Rohbroms bestimmt.<sup>1</sup>

Die dickflüssige Lauge, welche neben Chlormagnesium etwa 0.3% Brom enthalten sollte, besaß das spez. Gew. 1.306 und erwies sich als gänzlich jodfrei.

<sup>1</sup> Wir verdanken das Material der Güte des Herrn Kommerzienrats Dr. BORSCH, dem wir dafür zu bestem Danke verpflichtet sind.

50 ccm wurden mit Wasser auf das doppelte Volum verdünnt und 10 ccm dieser Lösung entsprechend 6.53 g in der oben beschriebenen Weise mit Bichromat und Schwefelsäure destilliert:

37. 6.53 g verbrauchten 4.4 Thiosulfat ( $0.0063$ ) =  $0.02772$  g Jod =  $0.01746$  g Brom =  $0.27\%$  Brom.  
38. 6.53 g verbrauchten 4.5 Thiosulfat ( $0.0063$ ) =  $0.02835$  g Jod =  $0.01786$  g Brom =  $0.273\%$  Brom.

Diese Resultate wurden durch die indirekte gewichtsanalytische Bestimmung so kontrolliert, daß dasselbe Volum, in bekannter Weise nach FEHLING<sup>1</sup> mit Silbernitrat fraktioniert gefällt wurde, daß sämtliches Brom und wenig Chlor enthaltende Gemisch nach Klärung der Flüssigkeit in der Kälte abfiltriert, ausgewaschen und der Niederschlag nach Möglichkeit in ein Becherglas gespritzt wurde. Das am Filter Anhaftende wurde mittelst Ammoniak in einen gewogenen Tiegel gespült, eingedampft, die Hauptmenge hinzugefügt und nun zuerst das Gewicht des Gemenges, dann nach Erhitzen im Chlorstrom das des gebildeten Chlorsilbers ermittelt, so wurden gefunden 0.0098 Gewichtsabnahme, woraus sich 39.  $0.0414$  g AgBr =  $0.01761$  g Brom =  $0.27\%$  Brom berechnen.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes im Rohbrom wurden 0.5—1 g desselben in einer dünnwandigen Glaskugel mit nach dem Einfüllen verschmolzener Kapillare gewogen, diese in einer starkwandigen, mit 100 ccm reiner chlorfreier Natronlauge gefüllten, mit eingeschliffenem Stopfen verschließbaren Flasche durch Schütteln zertrümmert, nach vollständiger Lösung des Broms 50 ccm chlorfreies Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und nach beendeter Sauerstoffentwicklung der Flascheninhalt in einem Literkolben auf ca. 250 ccm eingedampft. Nun wird 10 g Kaliumbichromat und 20 ccm  $H_2SO_4$  (1 : 1) hinzugegeben, zum Sieden erhitzt und unter Durchleiten eines Wasserdampfstromes innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde auf ca. 150 ccm konzentriert. Der Rückstand wird dann im Becherglase mit  $AgNO_3$  gefällt.

40. 0.7515 g Rohbrom ergaben, so behandelt,  $0.2688$  g AgCl =  $8.9\%$  Chlor.  
41. 0.8473 g Rohbrom ergaben  $0.3160$  g AgCl =  $9.2\%$  Chlor.  
42. 1.4380 g Rohbrom ergaben  $3.5840$  g AgBr + AgCl, nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0.7249 Gewichtsabnahme, woraus sich  $0.5284$  g AgCl =  $0.1304$  g Cl =  $9.1\%$  Chlor berechnen.

Mit diesen Versuchen glauben wir auch die praktische Brauchbarkeit unserer Methode erwiesen zu haben.

*Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, Berlin N.*

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 45, 269.

50 ccm wurden mit Wasser auf das doppelte Volum verdünnt und 10 ccm dieser Lösung entsprechend 6.53 g in der oben beschriebenen Weise mit Bichromat und Schwefelsäure destilliert:

37. 6.53 g verbrauchten 4.4 Thiosulfat ( $0.0063$ ) =  $0.02772$  g Jod =  $0.01746$  g Brom =  $0.27\%$  Brom.  
38. 6.53 g verbrauchten 4.5 Thiosulfat ( $0.0063$ ) =  $0.02835$  g Jod =  $0.01786$  g Brom =  $0.273\%$  Brom.

Diese Resultate wurden durch die indirekte gewichtsanalytische Bestimmung so kontrolliert, daß dasselbe Volum, in bekannter Weise nach FEHLING<sup>1</sup> mit Silbernitrat fraktioniert gefällt wurde, daß sämtliches Brom und wenig Chlor enthaltende Gemisch nach Klärung der Flüssigkeit in der Kälte abfiltriert, ausgewaschen und der Niederschlag nach Möglichkeit in ein Becherglas gespritzt wurde. Das am Filter Anhaftende wurde mittelst Ammoniak in einen gewogenen Tiegel gespült, eingedampft, die Hauptmenge hinzugefügt und nun zuerst das Gewicht des Gemenges, dann nach Erhitzen im Chlorstrom das des gebildeten Chlorsilbers ermittelt, so wurden gefunden 0.0098 Gewichtsabnahme, woraus sich 39.  $0.0414$  g AgBr =  $0.01761$  g Brom =  $0.27\%$  Brom berechnen.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes im Rohbrom wurden 0.5—1 g desselben in einer dünnwandigen Glaskugel mit nach dem Einfüllen verschmolzener Kapillare gewogen, diese in einer starkwandigen, mit 100 ccm reiner chlorfreier Natronlauge gefüllten, mit eingeschliffenem Stopfen verschließbaren Flasche durch Schütteln zertrümmert, nach vollständiger Lösung des Broms 50 ccm chlorfreies Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und nach beendeter Sauerstoffentwicklung der Flascheninhalt in einem Literkolben auf ca. 250 ccm eingedampft. Nun wird 10 g Kaliumbichromat und 20 ccm  $H_2SO_4$  (1 : 1) hinzugegeben, zum Sieden erhitzt und unter Durchleiten eines Wasserdampfstromes innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde auf ca. 150 ccm konzentriert. Der Rückstand wird dann im Becherglase mit  $AgNO_3$  gefällt.

40. 0.7515 g Rohbrom ergaben, so behandelt,  $0.2688$  g AgCl =  $8.9\%$  Chlor.  
41. 0.8473 g Rohbrom ergaben  $0.3160$  g AgCl =  $9.2\%$  Chlor.  
42. 1.4380 g Rohbrom ergaben  $3.5840$  g AgBr + AgCl, nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0.7249 Gewichtsabnahme, woraus sich  $0.5284$  g AgCl =  $0.1304$  g Cl =  $9.1\%$  Chlor berechnen.

Mit diesen Versuchen glauben wir auch die praktische Brauchbarkeit unserer Methode erwiesen zu haben.

*Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, Berlin N.*

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 45, 269.

## Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren.

### III. Abhandlung.

Von

F. KEHRMANN.

Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Techn. Hochschule  
zu Aachen.

Die vorliegende Abhandlung enthält nach einem historischen Überblick über die Forschungen älteren Datums auf dem Gebiete der komplexen Säuren in kurzer Fassung eine Zusammenstellung der Resultate, welche ich im Verlaufe meiner mehrere Jahre hindurch fortgesetzten Arbeiten auf dem genannten Gebiete bisher erhalten habe.

Insbesondere meine Versuche über die Verbindungen der Phosphorsäure mit der Wolframsäure haben mir gezeigt, daß weitaus die meisten früheren Arbeiten ungenau sind und geeignet, den Sachverhalt zu verwirren, anstatt aufzuklären, weil sie mit einem für die Erreichung des Zwecks ungenügenden Aufwand an Zeit und Geduld ausgeführt worden sind. Es giebt kaum ein zweites Gebiet der experimentellen chemischen Forschung, auf welchem die Fähigkeit des Augengedächtnisses, um einen Ausdruck LIEBIGS zu gebrauchen, in gleichem Maße nötig ist, wie hier. Wen der Augenschein hier nichts zu lehren vermag, der wird vergeblich versuchen, sich aus dem Gewirr der ihm entgegnetretenden Substanzen einen Ausweg zu bahnen.

Das ziemlich umfangreiche analytische Material ist aus Gründen der Raumersparnis hier nicht aufgenommen, dagegen wurde bei Angaben über Eigenschaften und Zusammensetzung der einzelnen Substanzen auf die betreffende, die analytischen Belege enthaltende Mitteilung hingewiesen.

---

Im Jahre 1863 entdeckte MARIGNAC,<sup>1</sup> daß die siedenden wässerigen Lösungen der Alkalisalze gewisser Polywolframsäuren, so besonders der von LAURENT als Parawolframate bezeichneten Natrium- und Kalium-Salze, die Fähigkeit besitzen, frisch gefälltes Kieselsäurehydrat in beträchtlicher Menge aufzulösen.

---

<sup>1</sup> MARIGNAC, *Compt. rend.* 55, 888, *Lieb. Ann.* 125, 362.

## Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren.

### III. Abhandlung.

Von

F. KEHRMANN.

Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Techn. Hochschule  
zu Aachen.

Die vorliegende Abhandlung enthält nach einem historischen Überblick über die Forschungen älteren Datums auf dem Gebiete der komplexen Säuren in kurzer Fassung eine Zusammenstellung der Resultate, welche ich im Verlaufe meiner mehrere Jahre hindurch fortgesetzten Arbeiten auf dem genannten Gebiete bisher erhalten habe.

Insbesondere meine Versuche über die Verbindungen der Phosphorsäure mit der Wolframsäure haben mir gezeigt, daß weitaus die meisten früheren Arbeiten ungenau sind und geeignet, den Sachverhalt zu verwirren, anstatt aufzuklären, weil sie mit einem für die Erreichung des Zwecks ungenügenden Aufwand an Zeit und Geduld ausgeführt worden sind. Es giebt kaum ein zweites Gebiet der experimentellen chemischen Forschung, auf welchem die Fähigkeit des Augengedächtnisses, um einen Ausdruck LIEBIGS zu gebrauchen, in gleichem Maße nötig ist, wie hier. Wen der Augenschein hier nichts zu lehren vermag, der wird vergeblich versuchen, sich aus dem Gewirr der ihm entgegnetretenden Substanzen einen Ausweg zu bahnen.

Das ziemlich umfangreiche analytische Material ist aus Gründen der Raumersparnis hier nicht aufgenommen, dagegen wurde bei Angaben über Eigenschaften und Zusammensetzung der einzelnen Substanzen auf die betreffende, die analytischen Belege enthaltende Mitteilung hingewiesen.

---

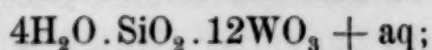
Im Jahre 1863 entdeckte MARIGNAC,<sup>1</sup> daß die siedenden wässerigen Lösungen der Alkalisalze gewisser Polywolframsäuren, so besonders der von LAURENT als Parawolframate bezeichneten Natrium- und Kalium-Salze, die Fähigkeit besitzen, frisch gefälltes Kieselsäurehydrat in beträchtlicher Menge aufzulösen.

---

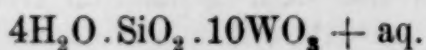
<sup>1</sup> MARIGNAC, *Compt. rend.* 55, 888, *Lieb. Ann.* 125, 362.

Auf der Suche nach der Ursache dieser Erscheinung fand er, daß sich die Kieselsäure mit Wolframsäure und Alkali zu sehr kompliziert zusammengesetzten Verbindungen vereinigt, welche als Salze kondensierter, aus einem Kieselsäurerest und mehreren Wolframsäureresten gebildeter Säuren zu betrachten sind.

Diese von MARIGNAC darauf eingehender studierten Kieselwolframsäuren sind starke, in Wasser leicht lösliche, gut krystallisierende mehrbasische Säuren, welche wohl charakterisierte, sehr beständige, saure und neutrale Salze liefern. Von den drei genauer untersuchten Säuren sind zwei untereinander isomer und besitzen die Formel:



die dritte, in freiem Zustande nicht beständige Säure hat die Zusammensetzung:



Obwohl schon früher DEBRAY<sup>1</sup> die Phosphormolybdänsäure entdeckt hatte, welche eine ähnlich kompliziert zusammengesetzte Verbindung der Molybdänsäure mit der Phosphorsäure ist und zu einem Vergleiche mit MARIGNACS Kieselwolframsäuren herausforderte, fand erst im Jahre 1872 SCHEIBLER,<sup>2</sup> daß die durch Zusatz von verdünnter Phosphorsäure zu Natriumwolframat-Lösungen entstehende Flüssigkeit, welche als Fällungsmittel für Alkaloide gebraucht wurde, und die man bis dahin für eine Lösung von Natriummetrawolframat gehalten hatte, in Wirklichkeit eine Lösung von Salzen verschiedener Phosphorwolframsäuren ist. Der Entdecker isolierte und analysierte einige derartige Salze; es gelang ihm auch die Darstellung zweier Säuren, welche er für voneinander verschieden hält. Formeln hat er mit Recht nur unter Vorbehalt aufgestellt; dieselben haben sich später als nicht genau zutreffend erwiesen.

Weitaus die umfassendsten Arbeiten über komplexe (die Bezeichnung rührt von GIBBS her) anorganische Säuren verdanken wir W. GIBBS,<sup>3</sup> welcher seit 1877 eine überaus große Anzahl von Salzen derartiger Säuren dargestellt und untersucht hat. Er hat die Wolframsäure und Molybdänsäure mit fast allen übrigen sauren Oxyden der Elemente der Silicium- und Phosphor-Gruppe unter den verschiedensten Bedingungen zusammengebracht und in sehr vielen Fällen das Auftreten verwickelt zusammengesetzter Salze beobachtet,

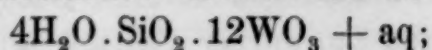
<sup>1</sup> DEBRAY, *Ann. Chem. Pharm.* **108**, 256.

<sup>2</sup> SCHEIBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **7**, 801.

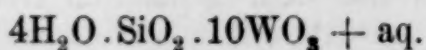
<sup>3</sup> GIBBS, *Ber.* **12**, 1386; *Amer. Chem. Journ.* **2**, 217, 281; **3**, 14, 402; *Proc. of the Amer. Acad. of arts a. sc.* **15**, 1, **16**, 109.

Auf der Suche nach der Ursache dieser Erscheinung fand er, daß sich die Kieselsäure mit Wolframsäure und Alkali zu sehr kompliziert zusammengesetzten Verbindungen vereinigt, welche als Salze kondensierter, aus einem Kieselsäurerest und mehreren Wolframsäureresten gebildeter Säuren zu betrachten sind.

Diese von MARIGNAC darauf eingehender studierten Kieselwolframsäuren sind starke, in Wasser leicht lösliche, gut krystallisierende mehrbasische Säuren, welche wohl charakterisierte, sehr beständige, saure und neutrale Salze liefern. Von den drei genauer untersuchten Säuren sind zwei untereinander isomer und besitzen die Formel:



die dritte, in freiem Zustande nicht beständige Säure hat die Zusammensetzung:



Obwohl schon früher DEBRAY<sup>1</sup> die Phosphormolybdänsäure entdeckt hatte, welche eine ähnlich kompliziert zusammengesetzte Verbindung der Molybdänsäure mit der Phosphorsäure ist und zu einem Vergleiche mit MARIGNACS Kieselwolframsäuren herausforderte, fand erst im Jahre 1872 SCHEIBLER,<sup>2</sup> daß die durch Zusatz von verdünnter Phosphorsäure zu Natriumwolframat-Lösungen entstehende Flüssigkeit, welche als Fällungsmittel für Alkaloide gebraucht wurde, und die man bis dahin für eine Lösung von Natriummetrawolframat gehalten hatte, in Wirklichkeit eine Lösung von Salzen verschiedener Phosphorwolframsäuren ist. Der Entdecker isolierte und analysierte einige derartige Salze; es gelang ihm auch die Darstellung zweier Säuren, welche er für voneinander verschieden hält. Formeln hat er mit Recht nur unter Vorbehalt aufgestellt; dieselben haben sich später als nicht genau zutreffend erwiesen.

Weitaus die umfassendsten Arbeiten über komplexe (die Bezeichnung rührt von GIBBS her) anorganische Säuren verdanken wir W. GIBBS,<sup>3</sup> welcher seit 1877 eine überaus große Anzahl von Salzen derartiger Säuren dargestellt und untersucht hat. Er hat die Wolframsäure und Molybdänsäure mit fast allen übrigen sauren Oxyden der Elemente der Silicium- und Phosphor-Gruppe unter den verschiedensten Bedingungen zusammengebracht und in sehr vielen Fällen das Auftreten verwickelt zusammengesetzter Salze beobachtet,

<sup>1</sup> DEBRAY, *Ann. Chem. Pharm.* **108**, 256.

<sup>2</sup> SCHEIBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **7**, 801.

<sup>3</sup> GIBBS, *Ber.* **12**, 1386; *Amer. Chem. Journ.* **2**, 217, 281; **3**, 14, 402; *Proc. of the Amer. Acad. of arts a. sc.* **15**, 1, **16**, 109.

deren zugehörige Säure zu isolieren jedoch nur selten gelungen ist. Spätere Arbeiten von FRIEDHEIM<sup>1</sup> und von ROSENHEIM<sup>2</sup> haben es wahrscheinlich gemacht, daß ein Teil der Beobachtungen von GIBBS unrichtig oder ungenau ist, und daß aus diesem Grunde seine Angaben der Bestätigung und Berichtigung bedürftig sind. Trotzdem sind seine Bemühungen als Pionier-Arbeiten von beträchtlichem Wert.

Die sehr zahlreichen Verbindungen der Wolframsäure mit der Borsäure haben KLEIN<sup>3</sup> und MAURO<sup>4</sup> entdeckt und ausführlich untersucht.

In betreff der Titansäure hat LECARME<sup>5</sup> gefunden, daß sie sich der Wolframsäure gegenüber genau wie die Kieselsäure verhält und ganz entsprechend zusammengesetzte Derivate liefert.

Die Arsenwolframsäuren haben GIBBS,<sup>6</sup> FREMERY<sup>7</sup> und KEHRMANN<sup>8</sup> untersucht. Dieselben entsprechen im allgemeinen den Phosphorwolframsäuren.

Ebensoleicht, wie die Wolframsäure, vereinigt sich die Molybdänsäure mit Phosphorsäure, Arsensäure, Kieselsäure, Überjodsäure u. s. w. zu komplexen Säuren, welche von BERZELIUS,<sup>9</sup> GMELIN,<sup>10</sup> SVANBERG<sup>11</sup> und STRUVE, SONNENSCHN<sup>12</sup> DEBRAY,<sup>13</sup> RAMMELSB<sup>14</sup> PARMENTIER,<sup>15</sup> MAURO,<sup>16</sup> BLOMSTRAND<sup>17</sup> und anderen entdeckt und mehr oder weniger eingehend untersucht worden sind. Da sich die vorliegende Arbeit aber nur mit der Wolframsäure und insbesondere mit den Phosphorsäurederivaten derselben befaßt, so

<sup>1</sup> FRIEDHEIM, *Ber.* **24**, 1173.

<sup>2</sup> ROSENHEIM, „ „ 2397.

<sup>3</sup> KLEIN, *Compt. rend.* **91**, 415—495, **93**, 492; *Bull. soc. chim.* [2] **33**, 466, **34**, 23, **36**, 547, **37**, 202.

<sup>4</sup> MAURO, *Bull. soc. chim.* [2], **33**, 564.

<sup>5</sup> LECARME, *Bull. soc. chim.* [2], **36**, 17.

<sup>6</sup> GIBBS, *Proc. of the Amer. Acad. of arts. a. sc.* **16**, 134.

<sup>7</sup> FREMERY, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. (1884).

<sup>8</sup> KEHRMANN, *Lieb. Ann.* **245**, 45.

<sup>9</sup> BERZELIUS, *Journ. pr. Chem.* **67**, 408.

<sup>10</sup> GMELIN, do.

<sup>11</sup> SVANBERG und STRUVE, *Journ. pr. Chem.* **44**, 299.

<sup>12</sup> SONNENSCHN, *Journ. pr. Chem.* **53**, 342.

<sup>13</sup> DEBRAY, *Ann. Chem. Pharm.* **108**, 256.

<sup>14</sup> RAMMELSB<sup>14</sup>, *Ber.* **10**, 1776; *Monatsber. d. Acad. d. Wissensch. in Berlin* (1877), 573.

<sup>15</sup> PARMENTIER, *Compt. rend.* **92**, 1234.

<sup>16</sup> MAURO, *Compt. rend.* **94**, 213.

<sup>17</sup> BLOMSTRAND, *diese Zeitschr.* **1**, 10.

deren zugehörige Säure zu isolieren jedoch nur selten gelungen ist. Spätere Arbeiten von FRIEDHEIM<sup>1</sup> und von ROSENHEIM<sup>2</sup> haben es wahrscheinlich gemacht, daß ein Teil der Beobachtungen von GIBBS unrichtig oder ungenau ist, und daß aus diesem Grunde seine Angaben der Bestätigung und Berichtigung bedürftig sind. Trotzdem sind seine Bemühungen als Pionier-Arbeiten von beträchtlichem Wert.

Die sehr zahlreichen Verbindungen der Wolframsäure mit der Borsäure haben KLEIN<sup>3</sup> und MAURO<sup>4</sup> entdeckt und ausführlich untersucht.

In betreff der Titansäure hat LECARME<sup>5</sup> gefunden, daß sie sich der Wolframsäure gegenüber genau wie die Kieselsäure verhält und ganz entsprechend zusammengesetzte Derivate liefert.

Die Arsenwolframsäuren haben GIBBS,<sup>6</sup> FREMERY<sup>7</sup> und KEHRMANN<sup>8</sup> untersucht. Dieselben entsprechen im allgemeinen den Phosphorwolframsäuren.

Ebensoleicht, wie die Wolframsäure, vereinigt sich die Molybdänsäure mit Phosphorsäure, Arsensäure, Kieselsäure, Überjodsäure u. s. w. zu komplexen Säuren, welche von BERZELIUS,<sup>9</sup> GMELIN,<sup>10</sup> SVANBERG<sup>11</sup> und STRUVE, SONNENSCHN<sup>12</sup> DEBRAY,<sup>13</sup> RAMMELSB<sup>14</sup> PARMENTIER,<sup>15</sup> MAURO,<sup>16</sup> BLOMSTRAND<sup>17</sup> und anderen entdeckt und mehr oder weniger eingehend untersucht worden sind. Da sich die vorliegende Arbeit aber nur mit der Wolframsäure und insbesondere mit den Phosphorsäurederivaten derselben befaßt, so

<sup>1</sup> FRIEDHEIM, *Ber.* **24**, 1173.

<sup>2</sup> ROSENHEIM, „ „ 2397.

<sup>3</sup> KLEIN, *Compt. rend.* **91**, 415—495, **93**, 492; *Bull. soc. chim.* [2] **33**, 466, **34**, 23, **36**, 547, **37**, 202.

<sup>4</sup> MAURO, *Bull. soc. chim.* [2], **33**, 564.

<sup>5</sup> LECARME, *Bull. soc. chim.* [2], **36**, 17.

<sup>6</sup> GIBBS, *Proc. of the Amer. Acad. of arts. a. sc.* **16**, 134.

<sup>7</sup> FREMERY, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. (1884).

<sup>8</sup> KEHRMANN, *Lieb. Ann.* **245**, 45.

<sup>9</sup> BERZELIUS, *Journ. pr. Chem.* **67**, 408.

<sup>10</sup> GMELIN, do.

<sup>11</sup> SVANBERG und STRUVE, *Journ. pr. Chem.* **44**, 299.

<sup>12</sup> SONNENSCHN, *Journ. pr. Chem.* **53**, 342.

<sup>13</sup> DEBRAY, *Ann. Chem. Pharm.* **108**, 256.

<sup>14</sup> RAMMELSB<sup>14</sup>, *Ber.* **10**, 1776; *Monatsber. d. Acad. d. Wissensch. in Berlin* (1877), 573.

<sup>15</sup> PARMENTIER, *Compt. rend.* **92**, 1234.

<sup>16</sup> MAURO, *Compt. rend.* **94**, 213.

<sup>17</sup> BLOMSTRAND, *diese Zeitschr.* **1**, 10.

sollen die einzelnen Arbeiten über komplexe Molybdänsäuren hier nicht besprochen werden.

Speziell über Ortho-Phosphor-Wolframsäuren haben außer GIBBS, SCHEIBLER und dem Verfasser<sup>1</sup> noch SPRENGER,<sup>2</sup> BRANDHORST und KRAUT,<sup>3</sup> DRECHSEL,<sup>4</sup> LEFORT<sup>5</sup> und PÉCHARD<sup>6</sup> gearbeitet. Auf den Inhalt der einzelnen Abhandlungen ist in der nachfolgenden Beschreibung näher eingegangen.

Ich selbst bin durch längere Beschäftigung mit dem Gegenstand zu der Überzeugung gelangt, daß es nur unter Anwendung der größten Sorgfalt in Verwertung der Beobachtungen, bei strengster Selbstkontrolle möglich ist, auf dem so überaus schwierigen Arbeitsgebiet zuverlässige Resultate zu erhalten.

Sämtliche bisherigen Arbeiten über Phosphorwolframsäuren, die eigenen nicht ausgenommen, besitzen nur den Wert orientierender Vorversuche. Aus diesem Grunde hielt ich es für zweckdienlich, einmal das sicher feststehende Beobachtungsmaterial von dem noch der eingehenden Bearbeitung harrenden zu sondern, um die Punkte erkennen zu können, von welchen ausgehend die Untersuchung langsam, aber sicher vom Bekannten zum Unbekannten fortschreiten kann. Die folgende Zusammenstellung enthält also diejenigen fremden und eigenen Resultate, die ich bei wiederholter Untersuchung habe bestätigen können, und beschäftigt sich nur insoweit mit den übrigen Resultaten fremder Forscher, als diese direkt als unrichtig nachgewiesen werden konnten.

Die bisherigen Versuche lassen erkennen, daß es zwei große Gruppen von Phosphorwolframsäure-Verbindungen giebt, nämlich Salze, welche nur als solche existenzfähig sind, weil die zu Grunde liegende Säure als solche nicht beständig ist, und zweitens Salze, deren zugehörige Säure auch ohne Schwierigkeit in freiem Zustande erhältlich und beständig ist. Ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Gruppen existiert indessen nicht; es handelt sich vielmehr nur um relative Unterschiede in der Beständigkeit bestimmter Atomkomplexe. Thatsächlich findet man sehr verschiedene Grade von Beständigkeit vertreten. Einzelne Säuren und Salze wetteifern darin

<sup>1</sup> KEHRMANN, *Ber.* **20**, 1805, 1811; *Lieb. Ann.* **245**, 45.

<sup>2</sup> SPRENGER, *Journ. pr. Chem.* [2], **22**, 418.

<sup>3</sup> BRANDHORST und KRAUT, *Lieb. Ann.* **249**, 373.

<sup>4</sup> DRECHSEL, *Ber.* **20**, 1452.

<sup>5</sup> LEFORT, *Ann. chim. phys.* [5], **25**, 200; *Compt. rend.* **92**, 1461.

<sup>6</sup> PÉCHARD, *Compt. rend.* **109**, 301, **110**, 754.

sollen die einzelnen Arbeiten über komplexe Molybdänsäuren hier nicht besprochen werden.

Speziell über Ortho-Phosphor-Wolframsäuren haben außer GIBBS, SCHEIBLER und dem Verfasser<sup>1</sup> noch SPRENGER,<sup>2</sup> BRANDHORST und KRAUT,<sup>3</sup> DRECHSEL,<sup>4</sup> LEFORT<sup>5</sup> und PÉCHARD<sup>6</sup> gearbeitet. Auf den Inhalt der einzelnen Abhandlungen ist in der nachfolgenden Beschreibung näher eingegangen.

Ich selbst bin durch längere Beschäftigung mit dem Gegenstand zu der Überzeugung gelangt, daß es nur unter Anwendung der größten Sorgfalt in Verwertung der Beobachtungen, bei strengster Selbstkontrolle möglich ist, auf dem so überaus schwierigen Arbeitsgebiet zuverlässige Resultate zu erhalten.

Sämtliche bisherigen Arbeiten über Phosphorwolframsäuren, die eigenen nicht ausgenommen, besitzen nur den Wert orientierender Vorversuche. Aus diesem Grunde hielt ich es für zweckdienlich, einmal das sicher feststehende Beobachtungsmaterial von dem noch der eingehenden Bearbeitung harrenden zu sondern, um die Punkte erkennen zu können, von welchen ausgehend die Untersuchung langsam, aber sicher vom Bekannten zum Unbekannten fortschreiten kann. Die folgende Zusammenstellung enthält also diejenigen fremden und eigenen Resultate, die ich bei wiederholter Untersuchung habe bestätigen können, und beschäftigt sich nur insoweit mit den übrigen Resultaten fremder Forscher, als diese direkt als unrichtig nachgewiesen werden konnten.

Die bisherigen Versuche lassen erkennen, daß es zwei große Gruppen von Phosphorwolframsäure-Verbindungen giebt, nämlich Salze, welche nur als solche existenzfähig sind, weil die zu Grunde liegende Säure als solche nicht beständig ist, und zweitens Salze, deren zugehörige Säure auch ohne Schwierigkeit in freiem Zustande erhältlich und beständig ist. Ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Gruppen existiert indessen nicht; es handelt sich vielmehr nur um relative Unterschiede in der Beständigkeit bestimmter Atomkomplexe. Thatsächlich findet man sehr verschiedene Grade von Beständigkeit vertreten. Einzelne Säuren und Salze wetteifern darin

<sup>1</sup> KEHRMANN, *Ber.* **20**, 1805, 1811; *Lieb. Ann.* **245**, 45.

<sup>2</sup> SPRENGER, *Journ. pr. Chem.* [2], **22**, 418.

<sup>3</sup> BRANDHORST und KRAUT, *Lieb. Ann.* **249**, 373.

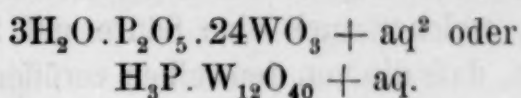
<sup>4</sup> DRECHSEL, *Ber.* **20**, 1452.

<sup>5</sup> LEFORT, *Ann. chim. phys.* [5], **25**, 200; *Compt. rend.* **92**, 1461.

<sup>6</sup> PÉCHARD, *Compt. rend.* **109**, 301, **110**, 754.

mit der Schwefelsäure und ihren Salzen, während andere Säuren sich langsam, noch andere sich momentan zersetzen, wenn man dieselben aus ihren Salzen abzuscheiden sucht. Andererseits zeigen verschiedene Salze derselben Säure einen mit der Natur der Base wechselnden Beständigkeitsgrad. Nur aus Gründen der Übersichtlichkeit werden zuerst diejenigen Salzreihen beschrieben, deren Säuren isoliert und analysiert werden konnten, und daran anschließend die im ganzen noch sehr unvollständig studierten übrigen Salzreihen.

### I. Phosphorwolframsäure mit 24 Wolfram-Atomen.<sup>1</sup>



Diese von GIBBS als Phosphorduodeciwolframsäure bezeichnete Säure ist die zuerst bekannt gewordene gut untersuchte Verbindung der Gruppe. Zuerst hat dieselbe ohne Zweifel SCHEIBLER in Händen gehabt und analysiert. Er beschreibt allerdings 2 Säuren, in welchen er annähernd das gleiche Verhältnis der Wolframsäure zur Phosphorsäure fand, nämlich 22:1 und 20:1, jedoch geht aus seinen Angaben über Darstellung und Eigenschaften mit Sicherheit hervor, daß er im einen Falle die freie Säure, im anderen ein Natrium-Salz derselben in Händen hatte.

GIBBS analysierte eine Reihe von Salzen, in welchen das Verhältnis der Wolframsäure zur Phosphorsäure von 24:1 bis 12:1 variiert. Er nimmt an, daß die von ihm analysierte Säure  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$  mit der einen der von SCHEIBLER studierten Verbindungen identisch sei. Vergleicht man die Beschreibung der Darstellungsmethoden und vor allem die Eigenschaften beider Säuren, so kann man an der Identität nicht zweifeln.

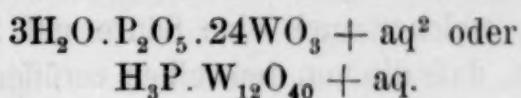
SPRENGER hat ebenfalls eine Arbeit über die Säure mit  $24\text{WO}_3$  veröffentlicht. Er hat dieselbe nach etwas modifizierter Methode dargestellt, jedoch, wie ich mich durch Wiederholung der Versuche überzeugt habe, dieselbe Verbindung dargestellt und untersucht, wie SCHEIBLER und GIBBS. Die krystallisierte wasserhaltige Säure findet er nach der Formel  $24\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 61\text{aq}$  zusammengesetzt. Er beobachtete ferner die Zersetzung, welche das normale Baryum-Salz der Phosphorduodeciwolframsäure durch überschüssiges Baryumhydrat erleidet (siehe

<sup>1</sup> KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326.

<sup>2</sup> Die richtige Anzahl der vorhandenen Wassermoleküle ist äußerst schwierig festzustellen infolge hohen Molekulargewichts der komplexen Salze.

mit der Schwefelsäure und ihren Salzen, während andere Säuren sich langsam, noch andere sich momentan zersetzen, wenn man dieselben aus ihren Salzen abzuscheiden sucht. Andererseits zeigen verschiedene Salze derselben Säure einen mit der Natur der Base wechselnden Beständigkeitsgrad. Nur aus Gründen der Übersichtlichkeit werden zuerst diejenigen Salzreihen beschrieben, deren Säuren isoliert und analysiert werden konnten, und daran anschließend die im ganzen noch sehr unvollständig studierten übrigen Salzreihen.

### I. Phosphorwolframsäure mit 24 Wolfram-Atomen.<sup>1</sup>



Diese von GIBBS als Phosphorduodeciwolframsäure bezeichnete Säure ist die zuerst bekannt gewordene gut untersuchte Verbindung der Gruppe. Zuerst hat dieselbe ohne Zweifel SCHEIBLER in Händen gehabt und analysiert. Er beschreibt allerdings 2 Säuren, in welchen er annähernd das gleiche Verhältnis der Wolframsäure zur Phosphorsäure fand, nämlich 22:1 und 20:1, jedoch geht aus seinen Angaben über Darstellung und Eigenschaften mit Sicherheit hervor, daß er im einen Falle die freie Säure, im anderen ein Natrium-Salz derselben in Händen hatte.

GIBBS analysierte eine Reihe von Salzen, in welchen das Verhältnis der Wolframsäure zur Phosphorsäure von 24:1 bis 12:1 variiert. Er nimmt an, daß die von ihm analysierte Säure  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$  mit der einen der von SCHEIBLER studierten Verbindungen identisch sei. Vergleicht man die Beschreibung der Darstellungsmethoden und vor allem die Eigenschaften beider Säuren, so kann man an der Identität nicht zweifeln.

SPRENGER hat ebenfalls eine Arbeit über die Säure mit  $24\text{WO}_3$  veröffentlicht. Er hat dieselbe nach etwas modifizierter Methode dargestellt, jedoch, wie ich mich durch Wiederholung der Versuche überzeugt habe, dieselbe Verbindung dargestellt und untersucht, wie SCHEIBLER und GIBBS. Die krystallisierte wasserhaltige Säure findet er nach der Formel  $24\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 61\text{aq}$  zusammengesetzt. Er beobachtete ferner die Zersetzung, welche das normale Baryum-Salz der Phosphorduodeciwolframsäure durch überschüssiges Baryumhydrat erleidet (siehe

<sup>1</sup> KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326.

<sup>2</sup> Die richtige Anzahl der vorhandenen Wassermoleküle ist äußerst schwierig festzustellen infolge hohen Molekulargewichts der komplexen Salze.

weiter unten), und wies auf die Analogie hin, welche die Phosphorduodeciwolframsäure in ihren Eigenschaften mit der entsprechenden Molybdän-Verbindung zeigt.

Nach der von DRECHSEL vor nicht langer Zeit angegebenen Darstellungsmethode für Phosphorwolframsäure erhält man ebenfalls die Duodecisäure in recht guter Ausbeute. BRANDHORST und KRAUT haben durch Analyse eines nach DRECHSELS Verfahren dargestellten Präparates der Säure und einiger Salze derselben ebenfalls die Zusammensetzung  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$  gefunden.

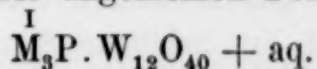
Zu der noch in mancher anderen Hinsicht interessanten Abhandlung von PÉCHARD, welcher auch eine Säure mit  $24\text{WO}_3$  analysiert hat, ist zu bemerken, daß die von demselben veröffentlichten Analysen zur Begründung seiner Annahmen nicht ausreichend sind. Differenzen zwischen „berechnet“ und „gefunden“ von 1 bis 2 Prozent im  $\text{WO}_3$ -Gehalt und von 0,2 Prozent und mehr im  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt, erlauben nicht, zwischen Formeln, wie  $24\text{WO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ ,  $22\text{WO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ ,  $20\text{WO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  u. s. w., zu entscheiden. Vom Standpunkte derjenigen Chemiker, welche eine Formel nur dann als sichergestellt betrachten, wenn die Resultate der quantitativen Analyse diesen Schluss gestatten, muß die Arbeit von PÉCHARD als ziemlich wertlos gelten.

Wie wir bereits gesehen haben, kann die Phosphorduodeciwolframsäure nach verschiedenen Methoden erhalten werden. Salze derselben entstehen immer, wenn ein beliebiges Wolframat, sei es normales, sei es Polywolframat, in wässriger Lösung mit Phosphorsäure oder einem Phosphat vermischt und mit einer starken Mineralsäure, wie Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure (nicht dagegen mit Phosphorsäure), im Überschufs versetzt wird.

Zur Darstellung<sup>1</sup> geht man zweckmäfsig von dem wolframsauren Natrium des Handels  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{aq}$  aus. Man löst je 100 g dieses Salzes zusammen mit 15 g krystallisiertem Dinatriumphosphat in der eben hinreichenden Menge siedendem Wasser, und versetzt unter lebhaftem Umrühren mit konzentrierter Salzsäure, bis sich aus der vollkommen klar gewordenen hellgelben Flüssigkeit ein Krystallpulver auszuscheiden beginnt. Hierauf läßt man erkalten und prüft durch weiteren Zusatz von konzentrierter Salzsäure, ob die Ausscheidung vollständig ist. Die Mutterlauge wird von dem ausgeschiedenen Krystallpulver abgossen, letzteres in siedendem Wasser gelöst, und das Filtrat mit einer kochenden Auflösung von 20 g Chlorbaryum

<sup>1</sup> KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* 24 2326.

in wenig Wasser vermischt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Baryum-Salz wird noch zweimal aus siedender wässriger Lösung durch je 10 g  $\text{BaCl}_2$  ausgeschieden, mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich aus wenig siedendem umkrystallisiert. Zur Darstellung der Säure aus diesem Salz fällt man den Baryt genau mit Schwefelsäure aus und dampft das Filtrat zur Krystallhaut ein. Man erhält so die Verbindung in grossen durchsichtigen, spezifisch sehr schweren, farblosen, würfelförmigen Krystallen mit einem Stich ins Gelbe, welche in Wasser sehr löslich, aber luftbeständig sind. Abgesehen von dem noch nicht sicher festgestellten Krystallwassergehalt, entsprechen die Krystalle der Formel  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$ . Die Säure vermag 3 Äquivalente Metalloxyd ohne Zersetzung zu binden. Die auf Lackmus stark sauer reagierenden normalen Salze entstehen sehr glatt auf Zusatz löslicher Chloride oder Nitrate in geringem Überschuss zur konzentrierten wässrigen Lösung der Säure und entsprechen der allgemeinen Formel



Aus sehr viel freie Mineralsäure enthaltenden Lösungen krystallisieren bisweilen saure Salze.

Das ziemlich leicht in Wasser lösliche normale Ba-Salz ist in verdünnter Chlorbaryum-Lösung sehr schwer löslich und bildet grosse, stark glänzende, fast farblose, an der Luft infolge von Wasserverlust schnell undurchsichtig werdende reguläre Oktaeder. Seine Darstellung ist oben beschrieben.

Das normale Na-Salz, dessen Darstellung ebenfalls oben beschrieben ist, welches SCHEIBLER früher für eine zweite Phosphorwolframsäure gehalten hat, ist in Wasser sehr leicht, weniger in verdünnter Salzsäure und in Kochsalzlösung auflöslich. Lässt man seine heiss gesättigte wässrige Auflösung erkalten, so krystallisieren immer zuerst grosse, farblose, an der Luft schnell verwitternde Oktaeder mit Würfflächen, welche sich aber beim Verweilen in der erkalteten Flüssigkeit langsam wieder auflösen, indem an deren Stelle luftbeständige, nicht reguläre, farblose Tafeln erscheinen. Dieses Verhalten ist für das Salz in hohem Grade charakteristisch.

Das normale K- und  $\text{NH}_4$ -Salz fallen, auf Zusatz löslicher Salze des Kaliums und Ammoniums selbst aus sehr verdünnten Lösungen der Säure und ihrer löslichen Salze, in Gestalt weisser, feinpulveriger, dichter, schwerer Niederschläge aus, welche namentlich bei Gegenwart überschüssigen Fällungsmittels in Wasser so gut wie unlöslich sind.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Phosphorduodeciwolframsäure scharf von allen übrigen bisher bekannt gewordenen Phosphorwolframsäuren.

Die Lösungen der meisten Alkaloide und organischen stickstoffhaltigen Basen werden ähnlich dem Ammoniak selbst in Gestalt meist weißer, pulverig-krystallinischer oder flockiger, ganz unlöslicher, weißer Niederschläge gefällt, aber nur aus neutraler oder saurer, nicht aus alkalischer Lösung, eine Eigenschaft, welche die Duodeci-Säure mit den meisten übrigen Phosphorwolframsäuren und mit der Meta-Wolframsäure teilt.

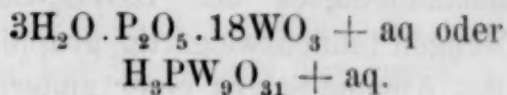
Die Salze von Schwermetallen sind mit Ausnahme von Silber- und Mercurio-Salz in Wasser leicht löslich und krystallisieren ausnahmslos in schnell verwitternden Oktaedern.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der Säure als weißer, pulveriger, sehr schwer in Wasser löslicher Niederschlag aus, ebenso das Mercurio-Salz durch Mercuronitrat.

Wird die vorstehend beschriebene Säure oder ihre Salze mit einer größeren Menge einer starken Base in Berührung gebracht, als ihrem Sättigungsvermögen entspricht, so tritt eine von der Menge der zugesetzten Base abhängige, verschieden weitgehende Zersetzung ein. Wird die Menge der Base entsprechend beschränkt, so entsteht in glatter Reaktion als erstes Zersetzungsprodukt eine Reihe von Salzen der allgemeinen Formel  $7MO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$ , deren zugehörige Säure nicht darstellbar ist, und welche daher weiter unten beschrieben werden. Aus dieser Reihe entstehen durch Einwirkung von Basis und auch von Säure neue Reihen von Salzen. Ein Überschuss starker Base spaltet jedoch sämtliche Phosphorwolframate mehr oder weniger rasch und leicht in dreibasisches Phosphat und zweibasisches Wolframat. Diese Spaltung gelingt zuweilen schon durch Kochen mit wässerigen Alkalien oder Ammoniak, zuweilen jedoch nur dann, aber in diesem Falle immer vollständig, wenn das betreffende Salz mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge kohlensaurem Natron-Kali bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entwicklung geschmolzen wird. Auf dieses Verhalten läßt sich eine Methode von allgemeiner Anwendbarkeit zur Trennung und Bestimmung der Phosphorsäure und Wolframsäure gründen, welche sehr genaue Resultate giebt, und deren Einzelheiten an anderer Stelle<sup>1</sup> beschrieben sind.

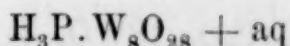
<sup>1</sup> KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326.

## II. Phosphorwolframsäure mit 18 Wolfram-Atomen.

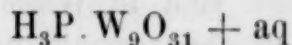


Salze dieser zweiten, sehr beständigen und gut charakterisierten Säure, welche ich vor längerer Zeit unter dem Namen „Phosphorluteowolframsäure“ beschrieben habe,<sup>1</sup> entstehen sehr glatt und in fast theoretischer Ausbeute, wenn ein beliebiges Alkali-Wolframat, oder auch ein phosphorwolframsaures Salz einer anderen Reihe, bei Gegenwart von nicht zu wenig Natriumphosphat mit überschüssiger Phosphorsäure so lange gekocht wird, bis die Lösung eine rein zitrongelbe Farbe angenommen hat und auf Zusatz von Salmiak-Lösung kein Niederschlag von phosphorduodeciwolframsaurem Ammonium mehr entsteht.

(Die damals<sup>1</sup> aufgestellte, auf die analytischen Resultate gestützte Formel



hat sich bei erneuter Kontrolle, vermitteltst inzwischen aufgefundener sehr genauer analytischer Methoden, nicht ganz bestätigt. Die jetzt festgestellte Formel



ist jedenfalls besser begründet und soll daher in der Folge beibehalten werden.)

Zur Darstellung der Säure und ihrer Salze verfährt man zweckmäßig, wie folgt:

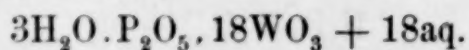
100 g gewöhnliches Natriumwolframat,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{aq}$ , werden in der hinreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, mit 50 g sirupdicker Phosphorsäure und 50 ccm Wasser versetzt und unter zeitweiser Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis die Intensität der rasch eintretenden Gelbfärbung der Lösung nicht mehr wahrnehmbar zunimmt. Nun setzt man tropfenweise unter andauern- dem Kochen 20 ccm starke Salpetersäure hinzu und hierauf so lange in kleinen Mengen zu der erkaltenden Flüssigkeit gepulverten Salmiak unter Umschwenken, bis die über dem ausfallenden gelben Krystallpulver stehende Lösung nahezu farblos geworden ist. Das abgesaugte Krystallpulver wird in wenig kaltem Wasser gelöst, nochmals mit Salmiak gefällt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Sodann wird es aus möglichst wenig lauwarmem Wasser

<sup>1</sup> KEHRMANN, *Ber.* **20**, 1805.

umkrystallisiert. Den großen, durchsichtigen, zitrongelben Prismen des normalen Ammonium-Salzes der  $18\text{WO}_3$ -Säure gesellen sich gewöhnlich kleine Mengen tannenzweigartig gruppierter, dünner, hellgelber Nadelchen des Ammon-Salzes einer anderen noch nicht untersuchten Säure bei, die man durch Abschlämmen und wiederholtes Krystallisieren leicht entfernen kann. Das gereinigte Salz wird in einem Kochkolben mit einem Gemisch aus 3 Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil Salpetersäure zum Sieden erhitzt und dieses so lange fortgesetzt, bis alles Ammoniak zerstört ist, was man durch Alkalischemachen einer herausgenommenen Probe erkennen kann.

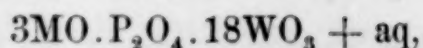
Sodann wird die gelbe Lösung zur Entfernung der Salpetersäure eingedampft, und der Rückstand aus ganz wenig lauwarmem Wasser krystallisiert.

Die aus der warm filtrierten und stark konzentrierten Lösung nach dem Erkalten ausgeschiedenen großen Krystalle der Säure besitzen die Zusammensetzung



Die Krystalle sind luftbeständige, gewöhnlich sehr regelmäÙig ausgebildete, sechsseitige Tafeln von bedeutender GröÙe und rein zitrongelber Farbe, welche sich in Wasser sehr leicht lösen und durch starke Mineralsäuren ebensowenig verändert werden, wie die unter I beschriebene Phosphorduodeciwolframsäure.

Sie ist dreibasisch und bildet normale, meist leicht lösliche Salze von der allgemeinen Formel



welche bei Farblosigkeit der Basis stets gelb gefärbt sind.

Die Salze werden leicht erhalten durch Zusatz der betreffenden Chloride oder Nitate zu konzentrierten Lösungen der Säure und Krystallisieren.

Das normale Baryum-Salz ist ziemlich schwer löslich und bildet kleine, hellgelbe, atlasglänzende Blättchen, welche auf Zusatz einer kalt gesättigten Chlorbaryum-Lösung zur konzentrierten Lösung der Säure langsam, aber ziemlich vollständig auskrystallisieren.

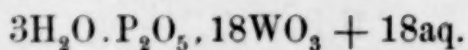
Das normale Natrium-Salz ist bemerkenswert, weil es von LEFORT,<sup>1</sup> der es nach im wesentlichen gleicher Methode erhielt, wie ich, für eine bisher unbekannte isomere Modifikation der Meta-wolframsäure gehalten worden ist.

<sup>1</sup> LEFORT, *Ann. chim. phys.* [5], **25**, 200; *Compt. rend.* **92**, 1461.

umkrystallisiert. Den großen, durchsichtigen, zitrongelben Prismen des normalen Ammonium-Salzes der  $18\text{WO}_3$ -Säure gesellen sich gewöhnlich kleine Mengen tannenzweigartig gruppierter, dünner, hellgelber Nadelchen des Ammon-Salzes einer anderen noch nicht untersuchten Säure bei, die man durch Abschlämmen und wiederholtes Krystallisieren leicht entfernen kann. Das gereinigte Salz wird in einem Kochkolben mit einem Gemisch aus 3 Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil Salpetersäure zum Sieden erhitzt und dieses so lange fortgesetzt, bis alles Ammoniak zerstört ist, was man durch Alkalischemachen einer herausgenommenen Probe erkennen kann.

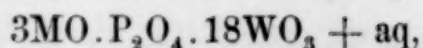
Sodann wird die gelbe Lösung zur Entfernung der Salpetersäure eingedampft, und der Rückstand aus ganz wenig lauwarmem Wasser krystallisiert.

Die aus der warm filtrierten und stark konzentrierten Lösung nach dem Erkalten ausgeschiedenen großen Krystalle der Säure besitzen die Zusammensetzung



Die Krystalle sind luftbeständige, gewöhnlich sehr regelmäÙig ausgebildete, sechsseitige Tafeln von bedeutender GröÙe und rein zitrongelber Farbe, welche sich in Wasser sehr leicht lösen und durch starke Mineralsäuren ebensowenig verändert werden, wie die unter I beschriebene Phosphorduodeciwolframsäure.

Sie ist dreibasisch und bildet normale, meist leicht lösliche Salze von der allgemeinen Formel



welche bei Farblosigkeit der Basis stets gelb gefärbt sind.

Die Salze werden leicht erhalten durch Zusatz der betreffenden Chloride oder Nitate zu konzentrierten Lösungen der Säure und Krystallisieren.

Das normale Baryum-Salz ist ziemlich schwer löslich und bildet kleine, hellgelbe, atlasglänzende Blättchen, welche auf Zusatz einer kalt gesättigten Chlorbaryum-Lösung zur konzentrierten Lösung der Säure langsam, aber ziemlich vollständig auskrystallisieren.

Das normale Natrium-Salz ist bemerkenswert, weil es von LEFORT,<sup>1</sup> der es nach im wesentlichen gleicher Methode erhielt, wie ich, für eine bisher unbekannte isomere Modifikation der Meta-wolframsäure gehalten worden ist.

<sup>1</sup> LEFORT, *Ann. chim. phys.* [5], **25**, 200; *Compt. rend.* **92**, 1461.

Es krystallisiert aus, wenn die nach dem Kochen gelb gewordene Mischung von Natriumwolframat und überschüssiger Phosphorsäure stark eingedampft wird. Rein erhält man es am besten durch Umsetzung des Baryum-Salzes mit Natriumsulphat. Es bildet leicht lösliche, glänzende, zitrongelbe, sechsseitige Tafeln, welche der freien Säure gleichen.

Das normale Kalium-Salz, aus der Säure mit KCl gefällt, bildet ziemlich leicht lösliche, durchsichtige, zitrongelbe, triklone Prismen.

Das normale Ammonium-Salz, dessen Darstellung oben beschrieben ist, bildet prachtvoll ausgebildete, prismatische, triklone Krystalle, welche mit dem Ka-Salz isomorph sind; beide Salze verwittern an trockener Luft und färben sich infolge von Lichteinwirkung durch partielle Reduktion grünlich. Das  $\text{NH}_4$ -Salz ist leichter löslich, wie das K-Salz.

Das normale Silbersalz, durch Sättigen der Säure mit Silberkarbonat erhalten, ist ebenfalls mit dem K-Salz isomorph und in Wasser leicht löslich.

Die Salze von Mg, Ca, Sr, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Pb, Fe, Al und Cr sind ausnahmslos in Wasser leicht lösliche, gut und meistens in sechsseitigen Tafeln krystallisierende Verbindungen, dagegen ist das

Mercurio-Salz in Wasser sehr schwer löslich und fällt auf Zusatz von Mercuronitrat aus nicht zu verdünnter Lösung der Säure und ihrer übrigen Salze als braungelbes krystallinisches Pulver aus.

Alkaloide und andere stickstoffhaltige organische Basen werden durch die Säure in Gestalt gelb gefärbter Niederschläge gefällt.

Während die Phosphorluteowolframsäure und ihre Salze durch überschüssige starke Säuren nicht zersetzt werden, bewirkt der geringste Überschuss einer starken Base, genau wie bei der Phosphorduodeciwolframsäure, Spaltung des Moleküls, indem neue Reihen gebildet werden, welche jedoch von den Spaltungsprodukten der letzteren Säure ganz verschieden sind.

Die Untersuchung des Zersetzungs-Vorgangs ist noch nicht beendet, da es trotz der Resultate meiner früheren Versuche<sup>1</sup> noch nicht sicher ist, ob die l. c. beschriebene farblose Salzreihe, welche damals als Derivate der Hydrophosphorluteowolframsäure aufgefasst worden ist, sich nicht dennoch von einer neuen Säure von etwas anderem Verhältnis der Wolframsäure zur Phosphorsäure ableitet.

<sup>1</sup> KEHRMANN, *Ber.* 20, 1805.

Es krystallisiert aus, wenn die nach dem Kochen gelb gewordene Mischung von Natriumwolframat und überschüssiger Phosphorsäure stark eingedampft wird. Rein erhält man es am besten durch Umsetzung des Baryum-Salzes mit Natriumsulphat. Es bildet leicht lösliche, glänzende, zitrongelbe, sechsseitige Tafeln, welche der freien Säure gleichen.

Das normale Kalium-Salz, aus der Säure mit KCl gefällt, bildet ziemlich leicht lösliche, durchsichtige, zitrongelbe, triklone Prismen.

Das normale Ammonium-Salz, dessen Darstellung oben beschrieben ist, bildet prachtvoll ausgebildete, prismatische, triklone Krystalle, welche mit dem Ka-Salz isomorph sind; beide Salze verwittern an trockener Luft und färben sich infolge von Lichteinwirkung durch partielle Reduktion grünlich. Das  $\text{NH}_4$ -Salz ist leichter löslich, wie das K-Salz.

Das normale Silbersalz, durch Sättigen der Säure mit Silberkarbonat erhalten, ist ebenfalls mit dem K-Salz isomorph und in Wasser leicht löslich.

Die Salze von Mg, Ca, Sr, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Pb, Fe, Al und Cr sind ausnahmslos in Wasser leicht lösliche, gut und meistens in sechsseitigen Tafeln krystallisierende Verbindungen, dagegen ist das

Mercurio-Salz in Wasser sehr schwer löslich und fällt auf Zusatz von Mercuronitrat aus nicht zu verdünnter Lösung der Säure und ihrer übrigen Salze als braungelbes krystallinisches Pulver aus.

Alkaloide und andere stickstoffhaltige organische Basen werden durch die Säure in Gestalt gelb gefärbter Niederschläge gefällt.

Während die Phosphorluteowolframsäure und ihre Salze durch überschüssige starke Säuren nicht zersetzt werden, bewirkt der geringste Überschuss einer starken Base, genau wie bei der Phosphorduodeciwolframsäure, Spaltung des Moleküls, indem neue Reihen gebildet werden, welche jedoch von den Spaltungsprodukten der letzteren Säure ganz verschieden sind.

Die Untersuchung des Zersetzungs-Vorgangs ist noch nicht beendet, da es trotz der Resultate meiner früheren Versuche<sup>1</sup> noch nicht sicher ist, ob die l. c. beschriebene farblose Salzreihe, welche damals als Derivate der Hydrophosphorluteowolframsäure aufgefasst worden ist, sich nicht dennoch von einer neuen Säure von etwas anderem Verhältnis der Wolframsäure zur Phosphorsäure ableitet.

<sup>1</sup> KEHRMANN, *Ber.* 20, 1805.

Nach der Aufklärung des Spaltungs-Vorgangs der Phosphorduo-deciwolframsäure<sup>1</sup> muß letztere Möglichkeit für wahrscheinlich gelten, weil ein geringer Unterschied des Verhältnisses der  $\text{WO}_3$  zur  $\text{P}_2\text{O}_5$  in der gelben und in der daraus durch Einwirkung starker Basen gebildeten farblosen Salzreihe, infolge von unzureichender Ausbildung der benutzten analytischen Methoden, sehr wohl der Wahrnehmung entgangen sein kann. Mit einer Wiederholung der betreffenden Versuche bin ich beschäftigt.

Die vorstehend mitgeteilten Resultate meiner Untersuchung der Phosphorluteowolframsäure befinden sich in Widerspruch zu einer 1882 erschienenen Arbeit von JULES LEFORT.<sup>2</sup>

Dieser Forscher glaubt, gefunden zu haben, daß durch Einkochen von Natriumwolframat mit überschüssiger Phosphorsäure oder Arsensäure ein und dieselbe Verbindung entstehe, welche er für eine besondere Modifikation der Metawolframsäure hält. In der mit Arsensäure dargestellten Verbindung konnte er Arsen nur in Spuren nachweisen, als er die Krystalle mit Zink und Schwefelsäure behandelte und die zur Absorption und Oxydation etwa entwickelten Arsenwasserstoffs vorgelegte Salpetersäure mit Uranacetat auf Arsensäure prüfte. Das Chinin-Salz seiner Säure gab, auf dieselbe Weise behandelt, nicht einmal Spuren von As. Die mit Phosphorsäure erhaltenen Krystalle hat er nicht einmal analysiert, weil er, durch die allerdings sehr übereinstimmenden Eigenschaften beider Verbindungen getäuscht, eine Verschiedenheit für ausgeschlossen hielt. Endlich hat er in keinem seiner beiden Präparate den Na-Gehalt bemerkt. Ich habe LEFORTS Versuche wiederholt und gefunden, daß seine Resultate ungenau und die daraus gezogenen Schlüsse hinfällig sind, denn „erstens sind die mit Arsensäure und Phosphorsäure nach seiner Methode erhaltenen gelben, leicht löslichen Krystalle keine Säure, sondern Na-Salze; zweitens sind sie nicht identisch, und drittens keine isomere Metawolframsäure, sondern die normalen Na-Salze zweier allerdings ähnlicher und analog konstituierter Phosphor- resp Arsen-Wolframsäuren, welche ich beide<sup>3</sup> beschrieben habe.

Die von LEFORT mit Phosphorsäure erhaltene Verbindung ist das weiter oben beschriebene Salz  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq}$ . In dem

<sup>1</sup> KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326.

<sup>2</sup> LEFORT, *Ann. chim. phys.* [5], **25**, 200; *Compt. rend.* **92**, 1461.

<sup>3</sup> KEHRMANN, *Lieb. Ann.* **245**, 45; *Ber.* **20**, 1805.

Nach der Aufklärung des Spaltungs-Vorgangs der Phosphorduo-deciwolframsäure<sup>1</sup> muß letztere Möglichkeit für wahrscheinlich gelten, weil ein geringer Unterschied des Verhältnisses der  $\text{WO}_3$  zur  $\text{P}_2\text{O}_5$  in der gelben und in der daraus durch Einwirkung starker Basen gebildeten farblosen Salzreihe, infolge von unzureichender Ausbildung der benutzten analytischen Methoden, sehr wohl der Wahrnehmung entgangen sein kann. Mit einer Wiederholung der betreffenden Versuche bin ich beschäftigt.

Die vorstehend mitgeteilten Resultate meiner Untersuchung der Phosphorluteowolframsäure befinden sich in Widerspruch zu einer 1882 erschienenen Arbeit von JULES LEFORT.<sup>2</sup>

Dieser Forscher glaubt, gefunden zu haben, daß durch Einkochen von Natriumwolframat mit überschüssiger Phosphorsäure oder Arsensäure ein und dieselbe Verbindung entstehe, welche er für eine besondere Modifikation der Metawolframsäure hält. In der mit Arsensäure dargestellten Verbindung konnte er Arsen nur in Spuren nachweisen, als er die Krystalle mit Zink und Schwefelsäure behandelte und die zur Absorption und Oxydation etwa entwickelten Arsenwasserstoffs vorgelegte Salpetersäure mit Uranacetat auf Arsensäure prüfte. Das Chinin-Salz seiner Säure gab, auf dieselbe Weise behandelt, nicht einmal Spuren von As. Die mit Phosphorsäure erhaltenen Krystalle hat er nicht einmal analysiert, weil er, durch die allerdings sehr übereinstimmenden Eigenschaften beider Verbindungen getäuscht, eine Verschiedenheit für ausgeschlossen hielt. Endlich hat er in keinem seiner beiden Präparate den Na-Gehalt bemerkt. Ich habe LEFORTS Versuche wiederholt und gefunden, daß seine Resultate ungenau und die daraus gezogenen Schlüsse hinfällig sind, denn „erstens sind die mit Arsensäure und Phosphorsäure nach seiner Methode erhaltenen gelben, leicht löslichen Krystalle keine Säure, sondern Na-Salze; zweitens sind sie nicht identisch, und drittens keine isomere Metawolframsäure, sondern die normalen Na-Salze zweier allerdings ähnlicher und analog konstituierter Phosphor- resp Arsen-Wolframsäuren, welche ich beide<sup>3</sup> beschrieben habe.

Die von LEFORT mit Phosphorsäure erhaltene Verbindung ist das weiter oben beschriebene Salz  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq}$ . In dem

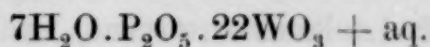
<sup>1</sup> KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326.

<sup>2</sup> LEFORT, *Ann. chim. phys.* [5], **25**, 200; *Compt. rend.* **92**, 1461.

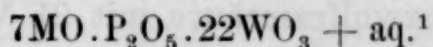
<sup>3</sup> KEHRMANN, *Lieb. Ann.* **245**, 45; *Ber.* **20**, 1805.

mit Arsensäure dargestellten Salze  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq}$  hätte LEFORT das As entdeckt, wenn er es mit Natriumkarbonat geschmolzen und die wässrige Lösung mit Salmiak und Magnesiamixtur geprüft hätte. Die „Metaluteowolframsäure“ LEFORTS ist demnach aus der Litteratur zu streichen.

### III. Phosphorwolframsäure mit 22 W-Atomen.



Diese Säure ist bisher im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber eine gut untersuchte, wohl charakterisierte Salzreihe der Formel



Diese Salze werden als Spaltungsprodukte der Phosphorduodec wolframate erhalten, wenn letztere mit einer größeren Menge einer starken Basis behandelt werden, als dem Sättigungsvermögen der Duodecensäure entspricht.

Das Baryum-Salz  $7\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aq}$  entsteht, wenn eine siedende konzentrierte Auflösung des Salzes  $3\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$  so lange mit pulverigem  $\text{BaCO}_3$  versetzt wird, als sich dieses unter Aufbrausen klar auflöst. Während des Erhaltens der nötigenfalls filtrierten Auflösung krystallisiert das Salz in stark lichtbrechenden, milchweißen, groben, aus oktaedrischen Krystallen zusammengesetzten spiefsigen Aggregaten fast vollständig aus. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich. Versetzt man seine heiße Lösung mit Silbernitrat, so krystallisiert ein

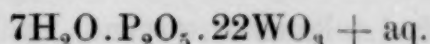
Baryum-Silber-Doppelsalz der Formel  $3\text{BaO} \cdot 4\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aq}$  in hellgelben, glänzenden, in Wasser sehr schwer löslichen Krystallen.

Das Kalium-Salz  $7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aq}$  erhält man durch Zusatz einer verdünnten Lösung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu einer kochenden Suspension des Salzes  $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$ , bis dieses nahezu gelöst ist, und Eindampfen des Filtrats zu geeigneter Konzentration in groben, farblosen, leicht löslichen, luftbeständigen Rhomben-oktaedern, welche oft rosettenförmig angeordnet sind. Auf Zusatz von löslichen Metallsalzen zur konzentrierten Lösung des Kalium-Salzes entstehen verschiedene Doppelsalze, welche meist gut krystallisieren, aber bezüglich des molekularen Verhältnisses der

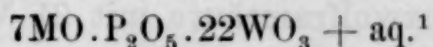
<sup>1</sup> KEHRNANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326; **25**, 1966.

mit Arsensäure dargestellten Salze  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq}$  hätte LEFORT das As entdeckt, wenn er es mit Natriumkarbonat geschmolzen und die wässrige Lösung mit Salmiak und Magnesiamixtur geprüft hätte. Die „Metaluteowolframsäure“ LEFORTS ist demnach aus der Litteratur zu streichen.

### III. Phosphorwolframsäure mit 22 W-Atomen.



Diese Säure ist bisher im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber eine gut untersuchte, wohl charakterisierte Salzreihe der Formel



Diese Salze werden als Spaltungsprodukte der Phosphorduodeciwolframate erhalten, wenn letztere mit einer größeren Menge einer starken Basis behandelt werden, als dem Sättigungsvermögen der Duodecensäure entspricht.

Das Baryum-Salz  $7\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aq}$  entsteht, wenn eine siedende konzentrierte Auflösung des Salzes  $3\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$  so lange mit pulverigem  $\text{BaCO}_3$  versetzt wird, als sich dieses unter Aufbrausen klar auflöst. Während des Erhaltens der nötigenfalls filtrierten Auflösung krystallisiert das Salz in stark lichtbrechenden, milchweißen, groben, aus oktaedrischen Krystallen zusammengesetzten spiefsigen Aggregaten fast vollständig aus. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich. Versetzt man seine heiße Lösung mit Silbernitrat, so krystallisiert ein

Baryum-Silber-Doppelsalz der Formel  $3\text{BaO} \cdot 4\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aq}$  in hellgelben, glänzenden, in Wasser sehr schwer löslichen Krystallen.

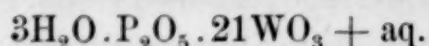
Das Kalium-Salz  $7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aq}$  erhält man durch Zusatz einer verdünnten Lösung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu einer kochenden Suspension des Salzes  $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$ , bis dieses nahezu gelöst ist, und Eindampfen des Filtrats zu geeigneter Konzentration in groben, farblosen, leicht löslichen, luftbeständigen Rhombenoktaedern, welche oft rosettenförmig angeordnet sind. Auf Zusatz von löslichen Metallsalzen zur konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes entstehen verschiedene Doppelsalze, welche meist gut krystallisieren, aber bezüglich des molekularen Verhältnisses der

<sup>1</sup> KEHRNANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326; **25**, 1966.

vorhandenen Basen nicht konstant zusammengesetzt sind. Ihre allgemeine Formel ist:  $7-xK_2O + x\overset{II}{RO} + P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq.$

Die gut krystallisierenden Salze  $7MO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$  lassen sich aus reinem und auch aus essigsäurehaltigem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren, werden aber durch Alkalien und Mineralsäuren leicht unter Spaltung ihres Moleküls und Bildung neuer Salzreihen zerlegt. Die Lösungen der hierher gehörigen Salze starker Basen reagieren auf Lackmus neutral, während die normalen Phosphorduodeciwolframate und Phosphorluteowolframate Lackmus deutlich röten.

#### IV. Phosphorwolframsäure mit 21 W-Atomen.<sup>1</sup>



Die Zerlegung der Salze  $7RO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$  durch Mineralsäuren erfolgt in der Weise, daß sich phosphorduodeciwolframsaures Salz und Salze einer neuen, in freiem Zustande sehr beständigen, leicht löslichen Säure bilden, deren Zusammensetzung der obigen Formel entspricht.

Zur Darstellung dieser Säure geht man zweckmäfsig von ihrem normalen Kaliumsalz aus, welches folgendermafsen erhalten wird:

Die siedende konzentrierte Lösung des Salzes  $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$  wird tropfenweise unter Umschütteln mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis hierbei kein unlöslicher weifser Niederschlag mehr ausfällt und die Flüssigkeit stark sauer reagiert. Das Filtrat vom Kaliumphosphorduodeciwolframat scheidet auf Zusatz von gepulvertem KCl einen krystallinischen Niederschlag aus, welcher abgesaugt und aus wenig lauwarmem, mit 2 Tropfen Salzsäure versetztem Wasser umkrystallisiert wird. Nach dem Erkalten des Filtrats erhält man stark glänzende, farblose, sechsseitige Säulen von ähnlicher Form wie Bergkrystall, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind. Diese Lösung zersetzt sich beim Kochen teilweise, unter Ausscheidung eines weifsen Niederschlags.

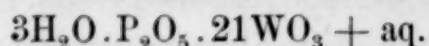
Das normale Ammonium-Salz  $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 + aq$  fällt auf Zusatz einer gesättigten Salmiaklösung zur Lösung des Kalium-Salzes fast vollständig in Gestalt kleiner prismatischer Krystalle aus. Um es frei von K zu erhalten, mufs man die Fällung wiederholt in lauwärmer verdünnter Salzsäure lösen und wieder mit

<sup>1</sup> KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326; **25**, 1966. Siehe auch M. FREINKEL, Inaugural-Dissertation, Basel 1892.

vorhandenen Basen nicht konstant zusammengesetzt sind. Ihre allgemeine Formel ist:  $7-xK_2O + x\overset{II}{RO} + P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq.$

Die gut krystallisierenden Salze  $7MO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$  lassen sich aus reinem und auch aus essigsäurehaltigem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren, werden aber durch Alkalien und Mineralsäuren leicht unter Spaltung ihres Moleküls und Bildung neuer Salzreihen zerlegt. Die Lösungen der hierher gehörigen Salze starker Basen reagieren auf Lackmus neutral, während die normalen Phosphorduodeciwolframate und Phosphorluteowolframate Lackmus deutlich röten.

#### IV. Phosphorwolframsäure mit 21 W-Atomen.<sup>1</sup>



Die Zerlegung der Salze  $7RO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$  durch Mineralsäuren erfolgt in der Weise, daß sich phosphorduodeciwolframsaures Salz und Salze einer neuen, in freiem Zustande sehr beständigen, leicht löslichen Säure bilden, deren Zusammensetzung der obigen Formel entspricht.

Zur Darstellung dieser Säure geht man zweckmäfsig von ihrem normalen Kaliumsalz aus, welches folgendermafsen erhalten wird:

Die siedende konzentrierte Lösung des Salzes  $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$  wird tropfenweise unter Umschütteln mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis hierbei kein unlöslicher weifser Niederschlag mehr ausfällt und die Flüssigkeit stark sauer reagiert. Das Filtrat vom Kaliumphosphorduodeciwolframat scheidet auf Zusatz von gepulvertem KCl einen krystallinischen Niederschlag aus, welcher abgesaugt und aus wenig lauwarmem, mit 2 Tropfen Salzsäure versetztem Wasser umkrystallisiert wird. Nach dem Erkalten des Filtrats erhält man stark glänzende, farblose, sechseckige Säulen von ähnlicher Form wie Bergkrystall, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind. Diese Lösung zersetzt sich beim Kochen teilweise, unter Ausscheidung eines weifsen Niederschlags.

Das normale Ammonium-Salz  $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 + aq$  fällt auf Zusatz einer gesättigten Salmiaklösung zur Lösung des Kalium-Salzes fast vollständig in Gestalt kleiner prismatischer Krystalle aus. Um es frei von K zu erhalten, mufs man die Fällung wiederholt in lauwärmer verdünnter Salzsäure lösen und wieder mit

<sup>1</sup> KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326; **25**, 1966. Siehe auch M. FREINKEL, Inaugural-Dissertation, Basel 1892.

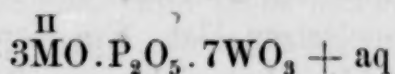
Salmiak fällen. Nach 4maliger Wiederholung dieser Operation krystallisiert man das durch Waschen mit wenig Wasser vom anhängenden Salmiak befreite Salz aus wenig warmem, mit etwas Salzsäure versetzten Wasser um. Bei langsamem Erkalten erhält man hübsche sechsseitige Prismen, welche dem K-Salz gleichen, aber in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und sich beim Kochen mit Wasser wie das K-Salz zersetzen.

Behandelt man dieses Ammonsalz nach der für die Darstellung der Phosphorluteowolframsäure weiter oben angegebenen Methode mit Königswasser, so scheidet die bis zur Krystallhaut eingedampfte Flüssigkeit äußerst leicht lösliche, durchsichtige, farblose, vierseitige Prismen der Säure  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{WO}_3$  ab, deren Lösung sich ohne Zersetzung kochen läßt, während die Salze hierbei geringe Zersetzung erleiden.

Das normale Silbersalz erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zur kalten konzentrierten Lösung der freien Säure in leicht löslichen, sechsseitigen Säulen vom Aussehen des Kalium-Salzes. Auch die Lösung dieses Salzes zersetzt sich beim Kochen teilweise unter Ausscheidung eines weissen, unlöslichen Niederschlags.

#### V. Phosphorwolframsäure mit 7 W-Atomen.<sup>1</sup>

Auch von dieser Säure sind bisher, wie von der Säure mit 22 W-Atomen, nur eine Reihe gut krystallisierter Salze der allgemeinen Formel



bekannt, obwohl es nicht ausgeschlossen ist, daß die Abscheidung der Säure noch gelingt.

Das normale Natriumsalz  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3 + aq$  wird erhalten, wenn man eine möglichst gesättigte Lösung von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in Wasser, in der Kälte mit wässriger Phosphorsäure bis zum Eintritt deutlich saurer Reaktion versetzt und die sirupdicke, stark süß und zugleich unangenehm metallisch schmeckende Flüssigkeit monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Nach einigen Wochen beginnt die Ausscheidung großer, gut ausgebildeter, vollkommen durchsichtiger, rhombischer Prismen mit Domenflächen, welche in der Flüssigkeit langsam wachsen. Wenn deren Quantität

<sup>1</sup> KEHRMANN, Unveröffentlichte Beobachtungen. Diese Salzreihe ist hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt. Die Einzelheiten der noch nicht beendigten Untersuchung derselben werden in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden.

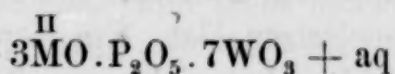
Salmiak fällen. Nach 4maliger Wiederholung dieser Operation krystallisiert man das durch Waschen mit wenig Wasser vom anhängenden Salmiak befreite Salz aus wenig warmem, mit etwas Salzsäure versetzten Wasser um. Bei langsamem Erkalten erhält man hübsche sechsseitige Prismen, welche dem K-Salz gleichen, aber in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und sich beim Kochen mit Wasser wie das K-Salz zersetzen.

Behandelt man dieses Ammonsalz nach der für die Darstellung der Phosphorluteowolframsäure weiter oben angegebenen Methode mit Königswasser, so scheidet die bis zur Krystallhaut eingedampfte Flüssigkeit äußerst leicht lösliche, durchsichtige, farblose, vierseitige Prismen der Säure  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{WO}_3$  ab, deren Lösung sich ohne Zersetzung kochen läßt, während die Salze hierbei geringe Zersetzung erleiden.

Das normale Silbersalz erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zur kalten konzentrierten Lösung der freien Säure in leicht löslichen, sechsseitigen Säulen vom Aussehen des Kalium-Salzes. Auch die Lösung dieses Salzes zersetzt sich beim Kochen teilweise unter Ausscheidung eines weissen, unlöslichen Niederschlags.

#### V. Phosphorwolframsäure mit 7 W-Atomen.<sup>1</sup>

Auch von dieser Säure sind bisher, wie von der Säure mit 22 W-Atomen, nur eine Reihe gut krystallisierter Salze der allgemeinen Formel



bekannt, obwohl es nicht ausgeschlossen ist, daß die Abscheidung der Säure noch gelingt.

Das normale Natriumsalz  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3 + aq$  wird erhalten, wenn man eine möglichst gesättigte Lösung von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in Wasser, in der Kälte mit wässriger Phosphorsäure bis zum Eintritt deutlich saurer Reaktion versetzt und die sirupdicke, stark süß und zugleich unangenehm metallisch schmeckende Flüssigkeit monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Nach einigen Wochen beginnt die Ausscheidung großer, gut ausgebildeter, vollkommen durchsichtiger, rhombischer Prismen mit Domenflächen, welche in der Flüssigkeit langsam wachsen. Wenn deren Quantität

<sup>1</sup> KEHRMANN, Unveröffentlichte Beobachtungen. Diese Salzreihe ist hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt. Die Einzelheiten der noch nicht beendigten Untersuchung derselben werden in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden.

nicht mehr zunimmt, saugt man ab, löst die Krystalle in ganz wenig lauwarmem Wasser und leitet in dem erkalteten Filtrat die Krystallisation durch Zusatz eines Krystallsplitters desselben Salzes ein. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle löst man nochmals in wenig lauwarmem Wasser, versetzt die Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung und läßt abermals krystallisieren. Nach dem Absaugen und Waschen mit 50% Alkohol ist das Salz rein.

Das normale Ammoniumsalz erhält man aus dem Na-Salz durch wiederholtes Fällern mit Salmiaklösung in der Kälte. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, aber ohne Zersetzung; beim Kochen damit geht Ammoniak weg, und die Verbindung wird zerstört. Es krystallisiert auf Zusatz von wenig Alkohol zur bei 20—30% gesättigten Lösung in stark lichtbrechenden, durchsichtigen, würfelförmigen Krystallen, welche von kaltem Wasser nur schwer benetzt werden.

Mit Chlorbaryum geben die beiden beschriebenen Salze einen, im Überschufs des Fällungsmittels unlöslichen, anfangs flockigen, bald pulverig krystallinisch werdenden Niederschlag.

Chlorcalcium erzeugt erst nach längerer Zeit eine schwer lösliche krystallinische Ausscheidung, welche aus Calcium-Alkalimetall-Doppelsalz besteht.

Silbernitrat im Überschufs fällt das Silbersalz in Gestalt eines voluminösen weissen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlags, welcher sich im Überschufs des Natrium- und Ammonium-Salzes leicht unter Bildung von Doppelsalzen löst. Ein Versuch, aus dem Silbersalz die Säure abzuscheiden, hat nicht zum Ziele geführt, weil sich die erhaltene Lösung beim Verdunsten zersetzte.

## **VI. Salzreihen noch unbekannter Zusammensetzung.<sup>1</sup>**

Aufser den bisher beschriebenen, mehr oder weniger gut untersuchten Salzreihen habe ich noch eine ganze Anzahl dargestellt und, soweit angängig, durch ihre Eigenschaften als chemische Individuen charakterisiert. Es sollen hier diejenigen davon, deren Individualität festzustehen scheint, der Reihe nach unter a, b, c u. s. w. kurz beschrieben werden, während einige andere, von deren Existenz kaum mehr als Andeutungen vorhanden sind, hier übergangen werden müssen.

Die unter a bis d inklusive beschriebenen Salzreihen stehen in genetischem Zusammenhang, ebenso e und f unter sich.

<sup>1</sup> KEHRMANN, Unveröffentlichte Beobachtungen.

nicht mehr zunimmt, saugt man ab, löst die Krystalle in ganz wenig lauwarmem Wasser und leitet in dem erkalteten Filtrat die Krystallisation durch Zusatz eines Krystallsplitters desselben Salzes ein. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle löst man nochmals in wenig lauwarmem Wasser, versetzt die Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung und läßt abermals krystallisieren. Nach dem Absaugen und Waschen mit 50% Alkohol ist das Salz rein.

Das normale Ammoniumsalz erhält man aus dem Na-Salz durch wiederholtes Fällern mit Salmiaklösung in der Kälte. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, aber ohne Zersetzung; beim Kochen damit geht Ammoniak weg, und die Verbindung wird zerstört. Es krystallisiert auf Zusatz von wenig Alkohol zur bei 20—30% gesättigten Lösung in stark lichtbrechenden, durchsichtigen, würfelförmigen Krystallen, welche von kaltem Wasser nur schwer benetzt werden.

Mit Chlorbaryum geben die beiden beschriebenen Salze einen, im Überschufs des Fällungsmittels unlöslichen, anfangs flockigen, bald pulverig krystallinisch werdenden Niederschlag.

Chlorcalcium erzeugt erst nach längerer Zeit eine schwer lösliche krystallinische Ausscheidung, welche aus Calcium-Alkalimetall-Doppelsalz besteht.

Silbernitrat im Überschufs fällt das Silbersalz in Gestalt eines voluminösen weissen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlags, welcher sich im Überschufs des Natrium- und Ammonium-Salzes leicht unter Bildung von Doppelsalzen löst. Ein Versuch, aus dem Silbersalz die Säure abzuscheiden, hat nicht zum Ziele geführt, weil sich die erhaltene Lösung beim Verdunsten zersetzte.

## **VI. Salzreihen noch unbekannter Zusammensetzung.<sup>1</sup>**

Aufser den bisher beschriebenen, mehr oder weniger gut untersuchten Salzreihen habe ich noch eine ganze Anzahl dargestellt und, soweit angängig, durch ihre Eigenschaften als chemische Individuen charakterisiert. Es sollen hier diejenigen davon, deren Individualität festzustehen scheint, der Reihe nach unter a, b, c u. s. w. kurz beschrieben werden, während einige andere, von deren Existenz kaum mehr als Andeutungen vorhanden sind, hier übergangen werden müssen.

Die unter a bis d inklusive beschriebenen Salzreihen stehen in genetischem Zusammenhang, ebenso e und f unter sich.

---

<sup>1</sup> KEHRMANN, Unveröffentlichte Beobachtungen.

#### Salzreihe a.

Das Natrium-Salz bildet sich durch Einwirkung überschüssiger Essigsäure auf ein Gemisch gleicher Moleküle  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und Natriumphosphat. Die stark eingedampfte Lösung scheidet das Salz beim Erkalten in harten körnigen Krystallkrusten aus, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Chlorkalium fällt aus seiner Lösung ein schwer lösliches, körnig krystallinisches Kalium-Salz; Chlorbaryum liefert mit den Lösungen der Alkali-Salze einen in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag.

Die Salze dieser Reihe werden sowohl durch Mineral-Säuren, wie durch ätzende Alkalien, nicht aber durch Karbonate zerlegt; durch Alkalien findet direkte Spaltung in Wolframat und Phosphat statt, während Säuren zunächst die Salze der Reihe b liefern.

#### Salzreihe b.

Suspendiert man das Kalium-Salz der Reihe a in wenig kaltem Wasser und fügt unter Umrühren tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis es sich gerade gelöst hat, so scheidet die Flüssigkeit während des Verdunstens über konzentrierter Schwefelsäure grofse, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle aus, welche an der Luft unter Verlust von Krystallwasser verwittern und sich beim Umkrystallisieren leicht, teilweise unter Abscheidung eines weifsen Pulvers, zersetzen. Die Lösung dieses Kalium-Salzes reagiert schwach sauer auf Lackmus und giebt mit gesättigter Chlorbaryum-Lösung keine Ausscheidung.

#### Salzreihe c.

Versetzt man eine kochende konzentrierte Lösung des K-Salzes b mit Salzsäure oder Phosphorsäure bis zur stark sauren Reaktion, so entsteht ein geringer weifser Niederschlag von phosphorduodeciwolframsaurem Kalium, und das Filtrat scheidet auf Zusatz von festem Chlorkalium ein leicht lösliches, in sechsseitigen glänzenden Säulen krystallisierendes Kaliumsalz aus, welches wohl mit dem K-Salze der unter IV beschriebenen Säure identisch ist.

#### Salzreihe d.

Versetzt man eine kalte konzentrierte Lösung des K-Salzes b mit einer Lösung von Kaliumacetat, so entsteht eine Trübung, und bald krystallisiert ein ziemlich schwer lösliches Kalium-Salz in stark glänzenden dreiseitigen Pyramiden aus. Dasselbe wird durch

#### Salzreihe a.

Das Natrium-Salz bildet sich durch Einwirkung überschüssiger Essigsäure auf ein Gemisch gleicher Moleküle  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und Natriumphosphat. Die stark eingedampfte Lösung scheidet das Salz beim Erkalten in harten körnigen Krystallkrusten aus, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Chlorkalium fällt aus seiner Lösung ein schwer lösliches, körnig krystallinisches Kalium-Salz; Chlorbaryum liefert mit den Lösungen der Alkali-Salze einen in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag.

Die Salze dieser Reihe werden sowohl durch Mineral-Säuren, wie durch ätzende Alkalien, nicht aber durch Karbonate zerlegt; durch Alkalien findet direkte Spaltung in Wolframat und Phosphat statt, während Säuren zunächst die Salze der Reihe b liefern.

#### Salzreihe b.

Suspendiert man das Kalium-Salz der Reihe a in wenig kaltem Wasser und fügt unter Umrühren tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis es sich gerade gelöst hat, so scheidet die Flüssigkeit während des Verdunstens über konzentrierter Schwefelsäure grofse, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle aus, welche an der Luft unter Verlust von Krystallwasser verwittern und sich beim Umkrystallisieren leicht, teilweise unter Abscheidung eines weifsen Pulvers, zersetzen. Die Lösung dieses Kalium-Salzes reagiert schwach sauer auf Lackmus und giebt mit gesättigter Chlorbaryum-Lösung keine Ausscheidung.

#### Salzreihe c.

Versetzt man eine kochende konzentrierte Lösung des K-Salzes b mit Salzsäure oder Phosphorsäure bis zur stark sauren Reaktion, so entsteht ein geringer weifser Niederschlag von phosphorduodeciwolframsaurem Kalium, und das Filtrat scheidet auf Zusatz von festem Chlorkalium ein leicht lösliches, in sechsseitigen glänzenden Säulen krystallisierendes Kaliumsalz aus, welches wohl mit dem K-Salze der unter IV beschriebenen Säure identisch ist.

#### Salzreihe d.

Versetzt man eine kalte konzentrierte Lösung des K-Salzes b mit einer Lösung von Kaliumacetat, so entsteht eine Trübung, und bald krystallisiert ein ziemlich schwer lösliches Kalium-Salz in stark glänzenden dreiseitigen Pyramiden aus. Dasselbe wird durch

wenig kalte, verdünnte Salzsäure wieder in das K-Salz b zurückverwandelt. Wahrscheinlich ist Salz b ein saures und Salz d ein normales Salz derselben Säure.

#### Salzreihe e.

Bei der Darstellung des normalen Ammonium-Salzes der unter II beschriebenen Phosphorluteowolframsäure entsteht, wie l. c. bereits erwähnt ist, in geringer Menge als Nebenprodukt ein gut krystallisierendes, hellgelbe, schwer lösliche, tannenzweigartig gruppierte Nadelchen bildendes Ammonium-Salz, welches sich unzersetzt aus siedendem Wasser umkrystallisieren läßt. Die diesem Salze zu Grunde liegende Säure scheint, wie vorläufige Versuche ergeben, in freiem Zustande existenzfähig zu sein.

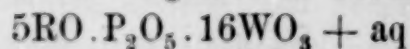
#### Salzreihe f.

Versetzt man eine siedende konzentrierte Lösung von phosphorluteowolframsaurem Kalium so lange tropfenweise mit einer verdünnten Kaliumkarbonat-Lösung, bis eben Entfärbung eingetreten ist, und läßt erkalten, so krystallisieren kleine, weiße, körnige, in kaltem Wasser schwer lösliche, atlasglänzende Krystalle. Ihre wässerige Lösung giebt mit Baryum-, Blei- und Silbernitrat in Wasser fast unlösliche Niederschläge, welche sich mit dem Kalium-Salz zu leicht löslichen krystallisierbaren Doppelsalzen vereinigen können.

Das Ammonium-Salz gleicht dem Kalium-Salz, ist etwas leichter löslich und wird aus phosphorluteowolframsaurem Ammonium und Ammoniak erhalten.

Die Salze der Reihe f werden durch überschüssige starke Basen in Wolframat und Phosphat gespalten, durch starke Säuren in der Weise verändert, daß als hauptsächliche Spaltungsprodukte Salze der Phosphorluteowolframsäure neben geringen Mengen anderer Salzreihen entstehen. Durch diese Eigenschaft unterscheiden sich die Salze der f-Reihe scharf von allen übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen Salzreihen.

Die früher<sup>1</sup> mit unzureichenden Mitteln ausgeführte Analyse einiger dieser Salze hat zur allgemeinen Formel



geführt. Wie indessen schon unter II ausgeführt wurde, ist diese Formel noch nicht als sicher zu betrachten, und das Resultat einer Revision bleibt daher abzuwarten.

<sup>1</sup> KEHRMANN, *Ber.* 20, 1805.

wenig kalte, verdünnte Salzsäure wieder in das K-Salz b zurückverwandelt. Wahrscheinlich ist Salz b ein saures und Salz d ein normales Salz derselben Säure.

#### Salzreihe e.

Bei der Darstellung des normalen Ammonium-Salzes der unter II beschriebenen Phosphorluteowolframsäure entsteht, wie l. c. bereits erwähnt ist, in geringer Menge als Nebenprodukt ein gut krystallisierendes, hellgelbe, schwer lösliche, tannenzweigartig gruppierte Nadelchen bildendes Ammonium-Salz, welches sich unzersetzt aus siedendem Wasser umkrystallisieren läßt. Die diesem Salze zu Grunde liegende Säure scheint, wie vorläufige Versuche ergeben, in freiem Zustande existenzfähig zu sein.

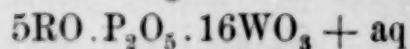
#### Salzreihe f.

Versetzt man eine siedende konzentrierte Lösung von phosphorluteowolframsaurem Kalium so lange tropfenweise mit einer verdünnten Kaliumkarbonat-Lösung, bis eben Entfärbung eingetreten ist, und läßt erkalten, so krystallisieren kleine, weiße, körnige, in kaltem Wasser schwer lösliche, atlasglänzende Krystalle. Ihre wässerige Lösung giebt mit Baryum-, Blei- und Silbernitrat in Wasser fast unlösliche Niederschläge, welche sich mit dem Kalium-Salz zu leicht löslichen krystallisierbaren Doppelsalzen vereinigen können.

Das Ammonium-Salz gleicht dem Kalium-Salz, ist etwas leichter löslich und wird aus phosphorluteowolframsaurem Ammonium und Ammoniak erhalten.

Die Salze der Reihe f werden durch überschüssige starke Basen in Wolframat und Phosphat gespalten, durch starke Säuren in der Weise verändert, daß als hauptsächliche Spaltungsprodukte Salze der Phosphorluteowolframsäure neben geringen Mengen anderer Salzreihen entstehen. Durch diese Eigenschaft unterscheiden sich die Salze der f-Reihe scharf von allen übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen Salzreihen.

Die früher<sup>1</sup> mit unzureichenden Mitteln ausgeführte Analyse einiger dieser Salze hat zur allgemeinen Formel



geführt. Wie indessen schon unter II ausgeführt wurde, ist diese Formel noch nicht als sicher zu betrachten, und das Resultat einer Revision bleibt daher abzuwarten.

<sup>1</sup> KEHRMANN, *Ber.* 20, 1805.

### **Zusammenfassung.**

Man kann die in der vorstehend gegebenen Übersicht niedergelegten bisherigen Ergebnisse meiner Untersuchung der komplexen Phosphorwolframsäuren folgendermassen aussprechen:

Beim Zusammenbringen wolframsaurer Salze mit Phosphorsäure oder Phosphaten unter verschiedenen Versuchsbedingungen findet die Bildung einer ganzen Anzahl aus Wolframsäure, Phosphorsäure und Basis bestehender, verwickelt zusammengesetzter, meist wasserhaltiger Salze statt, deren zugehörige Säure sich in vielen Fällen in freiem Zustande erhalten läst, während andere Salze nur als solche beständig sind.

Unterwirft man die so erhaltenen Salzreihen unter verschiedenen Umständen der Einwirkung saurer oder alkalischer Reagentien, so entstehen daraus durch Spaltungen der Moleküle neue Salzreihen, welche ihrerseits durch die gleichen Mittel weitem Spaltungen unterliegen können. Die Zahl der so bereits dargestellten und darstellbaren Verbindungen ist sehr gross, und es läst sich vorderhand kein Ende davon absehen; jedoch darf man bestimmt aussprechen, dafs es trotz der grossen Schwierigkeiten, welche die Analysen bieten, allein durch ein eindringendes qualitatives und quantitatives Studium der Spaltungsvorgänge möglich ist, einen Einblick in die Konstitution der rätselhaften komplexen Säuren zu erhalten.

Aus diesem Grunde müssen Versuche, auf Grund des bis heute festgestellten Beobachtungsmaterials Strukturformeln aufzustellen, als verfrüht bezeichnet werden. Es ist daher überflüssig, auf die besonders von GIBBS und KLEIN aufgestellten Hypothesen an dieser Stelle einzugehen.<sup>1</sup> Von den bisherigen Annahmen ist in der That keine im stande, auch nur die hauptsächlichsten Thatsachen mit den vorgeschlagenen Formeln befriedigend zum Ausdruck zu bringen. Die Lösung dieser Aufgabe bleibt der Zukunft vorbehalten.

*Aachen, Anorganisches Laboratorium der königl. techn. Hochschule.*

---

<sup>1</sup> Auch die sehr beachtenswerten Erklärungsversuche BLOMSTRANDS (*diese Zeitschr.* 1, 10—50) reichen nicht aus.

### **Zusammenfassung.**

Man kann die in der vorstehend gegebenen Übersicht niedergelegten bisherigen Ergebnisse meiner Untersuchung der komplexen Phosphorwolframsäuren folgendermassen aussprechen:

Beim Zusammenbringen wolframsaurer Salze mit Phosphorsäure oder Phosphaten unter verschiedenen Versuchsbedingungen findet die Bildung einer ganzen Anzahl aus Wolframsäure, Phosphorsäure und Basis bestehender, verwickelt zusammengesetzter, meist wasserhaltiger Salze statt, deren zugehörige Säure sich in vielen Fällen in freiem Zustande erhalten läst, während andere Salze nur als solche beständig sind.

Unterwirft man die so erhaltenen Salzreihen unter verschiedenen Umständen der Einwirkung saurer oder alkalischer Reagentien, so entstehen daraus durch Spaltungen der Moleküle neue Salzreihen, welche ihrerseits durch die gleichen Mittel weitem Spaltungen unterliegen können. Die Zahl der so bereits dargestellten und darstellbaren Verbindungen ist sehr gross, und es läst sich vorderhand kein Ende davon absehen; jedoch darf man bestimmt aussprechen, dafs es trotz der grossen Schwierigkeiten, welche die Analysen bieten, allein durch ein eindringendes qualitatives und quantitatives Studium der Spaltungsvorgänge möglich ist, einen Einblick in die Konstitution der rätselhaften komplexen Säuren zu erhalten.

Aus diesem Grunde müssen Versuche, auf Grund des bis heute festgestellten Beobachtungsmaterials Strukturformeln aufzustellen, als verfrüht bezeichnet werden. Es ist daher überflüssig, auf die besonders von GIBBS und KLEIN aufgestellten Hypothesen an dieser Stelle einzugehen.<sup>1</sup> Von den bisherigen Annahmen ist in der That keine im stande, auch nur die hauptsächlichsten Thatsachen mit den vorgeschlagenen Formeln befriedigend zum Ausdruck zu bringen. Die Lösung dieser Aufgabe bleibt der Zukunft vorbehalten.

*Aachen, Anorganisches Laboratorium der königl. techn. Hochschule.*

---

<sup>1</sup> Auch die sehr beachtenswerten Erklärungsversuche BLOMSTRANDS (*diese Zeitschr.* 1, 10—50) reichen nicht aus.

## Über Trihalogenverbindungen des Rubidiums und Kaliums

von

H. L. WELLS und H. L. WHEELER,

nebst ihrer Krystallographie,

von

S. L. PENFIELD.<sup>1</sup>

Mit 10 Figuren im Text.

Die Entdeckung einer Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums<sup>2</sup> hat uns veranlaßt, auch die analogen Salze des Rubidiums und Kaliums zu untersuchen. Die folgende Tabelle enthält eine Liste derjenigen Körper, welche wir neu darstellen konnten, und außerdem die Cäsiumreihe zur Vergleichung. Die Verbindung,  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$ , war schon früher von JOHNSON<sup>3</sup> erhalten worden.

$\text{CsJ} \cdot \text{J}_2$	$\text{RbJ} \cdot \text{J}_2$	$\text{KJ} \cdot \text{J}_2$
$\text{CsBr} \cdot \text{J}_2$		
$\text{CsBr} \cdot \text{BrJ}$	$\text{RbBr} \cdot \text{BrJ}$	$\text{KBr} \cdot \text{BrJ}$
$\text{CsCl} \cdot \text{BrJ}$	$\text{RbCl} \cdot \text{BrJ}$	
$\text{CsCl} \cdot \text{ClJ}$	$\text{RbCl} \cdot \text{ClJ}$	$\text{KCl} \cdot \text{ClJ}$
$\text{CsBr} \cdot \text{Br}_2$	$\text{RbBr} \cdot \text{Br}_2$	
$\text{CsCl} \cdot \text{Br}_2$	$\text{RbCl} \cdot \text{Br}_2$	
$\text{CsCl} \cdot \text{ClBr}$	$\text{RbCl} \cdot \text{ClBr}$	

Es ist zu bemerken, daß in der Rubidiumreihe nur ein Glied fehlt, mit welchem sie eben so vollständig wäre als wie die Cäsiumreihe. Wir haben wiederholt versucht, diesen Körper,  $\text{RbBr} \cdot \text{J}_2$ , zu gewinnen, indem wir alkoholische Lösungen von verschiedener Stärke und großer Konzentration bei niedriger Temperatur benutzten, aber ohne Erfolg. Das Fehlschlagen einer Darstellung dieser Verbindung steht ohne Zweifel im Zusammenhang mit der verhältnismäßig geringeren Beständigkeit der Körper der Rubidiumreihe. Wir haben auch Versuche ausgeführt,  $\text{RbCl} \cdot \text{J}_2$  und  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_2$  zu erhalten, deren entsprechende Glieder der Cäsiumreihe früher nicht dargestellt werden konnten, jedoch blieben, wie vorausszusehen, diese Bemühungen gänzlich erfolglos.

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT. Gleichzeitig veröffentlicht im *Amer. Journ. of sc.*

<sup>2</sup> Über eine Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums von H. L. WELLS mit Einschluss ihrer krystallographischen Eigenschaften von S. L. PENFIELD diese Zeitschr. 1, 85.

<sup>3</sup> *Chem. Soc. Journ.* (1877), 249.

## Über Trihalogenverbindungen des Rubidiums und Kaliums

von

H. L. WELLS und H. L. WHEELER,

nebst ihrer Krystallographie,

von

S. L. PENFIELD.<sup>1</sup>

Mit 10 Figuren im Text.

Die Entdeckung einer Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums<sup>2</sup> hat uns veranlaßt, auch die analogen Salze des Rubidiums und Kaliums zu untersuchen. Die folgende Tabelle enthält eine Liste derjenigen Körper, welche wir neu darstellen konnten, und außerdem die Cäsiumreihe zur Vergleichung. Die Verbindung,  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$ , war schon früher von JOHNSON<sup>3</sup> erhalten worden.

$\text{CsJ} \cdot \text{J}_2$	$\text{RbJ} \cdot \text{J}_2$	$\text{KJ} \cdot \text{J}_2$
$\text{CsBr} \cdot \text{J}_2$		
$\text{CsBr} \cdot \text{BrJ}$	$\text{RbBr} \cdot \text{BrJ}$	$\text{KBr} \cdot \text{BrJ}$
$\text{CsCl} \cdot \text{BrJ}$	$\text{RbCl} \cdot \text{BrJ}$	
$\text{CsCl} \cdot \text{ClJ}$	$\text{RbCl} \cdot \text{ClJ}$	$\text{KCl} \cdot \text{ClJ}$
$\text{CsBr} \cdot \text{Br}_2$	$\text{RbBr} \cdot \text{Br}_2$	
$\text{CsCl} \cdot \text{Br}_2$	$\text{RbCl} \cdot \text{Br}_2$	
$\text{CsCl} \cdot \text{ClBr}$	$\text{RbCl} \cdot \text{ClBr}$	

Es ist zu bemerken, daß in der Rubidiumreihe nur ein Glied fehlt, mit welchem sie eben so vollständig wäre als wie die Cäsiumreihe. Wir haben wiederholt versucht, diesen Körper,  $\text{RbBr} \cdot \text{J}_2$ , zu gewinnen, indem wir alkoholische Lösungen von verschiedener Stärke und großer Konzentration bei niedriger Temperatur benutzten, aber ohne Erfolg. Das Fehlschlagen einer Darstellung dieser Verbindung steht ohne Zweifel im Zusammenhang mit der verhältnismäßig geringeren Beständigkeit der Körper der Rubidiumreihe. Wir haben auch Versuche ausgeführt,  $\text{RbCl} \cdot \text{J}_2$  und  $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_2$  zu erhalten, deren entsprechende Glieder der Cäsiumreihe früher nicht dargestellt werden konnten, jedoch blieben, wie vorausszusehen, diese Bemühungen gänzlich erfolglos.

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT. Gleichzeitig veröffentlicht im *Amer. Journ. of sc.*

<sup>2</sup> Über eine Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums von H. L. WELLS mit Einschluss ihrer krystallographischen Eigenschaften von S. L. PENFIELD diese Zeitschr. 1, 85.

<sup>3</sup> *Chem. Soc. Journ.* (1877), 249.

In der Kaliumreihe ließen sich nur diejenigen Verbindungen fassen, welche den beständigeren Cäsium- und Rubidiumhalogeniden korrespondieren. Sie zeigen, im Vergleich zu den Rubidiumverbindungen, eine starke Abnahme der Beständigkeit. Es konnte bei sehr niedriger Temperatur ein Produkt erhalten werden, welchem wahrscheinlich die Zusammensetzung,  $\text{KBr} \cdot \text{Br}_2$ , zukommt; aber die Analyse lieferte keine befriedigenden Resultate.

Ebenso versuchten wir eine Anzahl von Natrium- und Lithiumtrihalogeniden darzustellen. Es ist zwar kein Zweifel, daß ihrer einige existieren, aber sie sind so außerordentlich leicht löslich und unbeständig, daß wir die Arbeit in dieser Hinsicht nicht weiter verfolgen werden.

#### Darstellungsmethoden.

Die Rubidium- und Kaliumverbindungen stellt man, analog denjenigen der Cäsiumreihe, dar durch Auflösen des normalen Hologenides mit dem resp. den gewünschten Halogenen in Wasser unter Erwärmen und Abkühlen bis zur Krystallisation. Da die Glieder der Rubidiumreihe ziemlich leicht löslich sind, so erfordern sie behufs ihrer Gewinnung sehr konzentrierte Lösungen.

Für die noch leichter löslichen Kaliumverbindungen ist der höchst mögliche Grad der Konzentration notwendig; im allgemeinen erhält man sie am bequemsten durch länger andauerndes starkes Abkühlen ihrer Lösungen, wobei manchmal die Verdunstung im Exsiccator zu Hülfe genommen werden muß.

#### Farbe der Verbindungen.

Die Farbe der Rubidium- und Kaliumtrihalogenide ist sehr ähnlich jener der entsprechenden Glieder der Cäsiumreihe, aber sie erscheint gewöhnlich etwas dunkler, da diese Trihalogenide meistens größere Krystalle bilden. Letztere variieren in der Farbe von glänzendem Schwarz bei  $\text{RbJ} \cdot \text{J}_2$  und  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$  zu verschiedenen Schattierungen des gelblich Rot und Orange bis lichtem Gelb des Körpers  $\text{RbCl} \cdot \text{ClBr}$ .

In allen Verbindungen, die wir dargestellt haben, wird die Farbe heller mit der Abnahme der Summe der Atomgewichte der drei Halogenatome.

#### Beständigkeit an der Luft.

Es wurde experimentell nachgewiesen, daß die Kaliumtrihalogenide an der Luft viel weniger beständig sind als die korrespon-

In der Kaliumreihe ließen sich nur diejenigen Verbindungen fassen, welche den beständigeren Cäsium- und Rubidiumhalogeniden korrespondieren. Sie zeigen, im Vergleich zu den Rubidiumverbindungen, eine starke Abnahme der Beständigkeit. Es konnte bei sehr niedriger Temperatur ein Produkt erhalten werden, welchem wahrscheinlich die Zusammensetzung,  $\text{KBr} \cdot \text{Br}_2$ , zukommt; aber die Analyse lieferte keine befriedigenden Resultate.

Ebenso versuchten wir eine Anzahl von Natrium- und Lithiumtrihalogeniden darzustellen. Es ist zwar kein Zweifel, daß ihrer einige existieren, aber sie sind so außerordentlich leicht löslich und unbeständig, daß wir die Arbeit in dieser Hinsicht nicht weiter verfolgen werden.

#### Darstellungsmethoden.

Die Rubidium- und Kaliumverbindungen stellt man, analog denjenigen der Cäsiumreihe, dar durch Auflösen des normalen Hologenides mit dem resp. den gewünschten Halogenen in Wasser unter Erwärmen und Abkühlen bis zur Krystallisation. Da die Glieder der Rubidiumreihe ziemlich leicht löslich sind, so erfordern sie behufs ihrer Gewinnung sehr konzentrierte Lösungen.

Für die noch leichter löslichen Kaliumverbindungen ist der höchst mögliche Grad der Konzentration notwendig; im allgemeinen erhält man sie am bequemsten durch länger andauerndes starkes Abkühlen ihrer Lösungen, wobei manchmal die Verdunstung im Exsiccator zu Hülfe genommen werden muß.

#### Farbe der Verbindungen.

Die Farbe der Rubidium- und Kaliumtrihalogenide ist sehr ähnlich jener der entsprechenden Glieder der Cäsiumreihe, aber sie erscheint gewöhnlich etwas dunkler, da diese Trihalogenide meistens größere Krystalle bilden. Letztere variieren in der Farbe von glänzendem Schwarz bei  $\text{RbJ} \cdot \text{J}_2$  und  $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$  zu verschiedenen Schattierungen des gelblich Rot und Orange bis lichtem Gelb des Körpers  $\text{RbCl} \cdot \text{ClBr}$ .

In allen Verbindungen, die wir dargestellt haben, wird die Farbe heller mit der Abnahme der Summe der Atomgewichte der drei Halogenatome.

#### Beständigkeit an der Luft.

Es wurde experimentell nachgewiesen, daß die Kaliumtrihalogenide an der Luft viel weniger beständig sind als die korrespon-

dierenden Rubidiumverbindungen, während diese wieder eine geringere Beständigkeit als die Glieder der Cäsiumreihe zeigen. Die gleiche relative Beständigkeit der drei Reihen findet ihren Ausdruck in den Temperaturen, bei welchen die einzelnen Glieder vollständig durch rasches Erhitzen zersetzt werden, wie folgt:

#### Approximative Temperatur des Weifswerdens.

CsJ.J <sub>2</sub> 330°	RbJ.J <sub>2</sub> 270°	KJ.J <sub>2</sub> 225°
CsBr.BrJ 320°	RbBr.BrJ 265°	KBr.BrJ 180°
CsCl.ClJ 290°	RbCl.ClJ 265°	KCl.ClJ 215°
CsCl.BrJ 290°	RbCl.BrJ 200°	
CsBr.Br <sub>2</sub> 160°	RbBr.Br <sub>2</sub> 140°	
CsCl.ClBr 150°	RbCl.ClBr 110°	
CsCl.Br <sub>2</sub> 150°	RbCl.Br <sub>2</sub> 80°	

#### Schmelzbarkeit.

Die Schmelzpunkte der analogen Verbindungen nehmen ab vom Cäsium zum Kalium. In der offenen Kapillare schmilzt RbJ.J<sub>2</sub> bei 194° und RbCl.ClJ bei 208°, alle anderen Rubidiumverbindungen dagegen werden, ohne zu schmelzen, weifs. Die Kaliumverbindungen geben genau denselben Schmelzpunkt, sowohl in offener als auch geschlossener Kapillare. Die folgende Tabelle enthält die approximativen Schmelzpunkte (in geschlossenem Rohr):

CsJ.J <sub>2</sub> 201°—208°	RbJ.J <sub>2</sub> 190°	KJ.J <sub>2</sub> 38° <sup>1</sup>
CsBr.BrJ 243°—248°	RbBr.BrJ 225°	KBr.BrJ 60°
CsCl.ClJ 225°—230°	RbCl.ClJ 180°—200°	KCl.ClJ 60°
CsCl.BrJ 225°—235°	RbCl.BrJ 205°	
CsBr.Br <sub>2</sub> 180°	RbBr.Br <sub>2</sub> wird weifs	
CsCl.ClBr 205°	RbCl.ClBr wird weifs	
CsCl.Br <sub>2</sub> 191°	RbCl.Br <sub>2</sub> 76° ?	

#### Verhalten gegen Lösungsmittel.

Die auferordentliche Löslichkeit der Rubidium- und Kaliumtrihalogenide in Wasser ist bereits erwähnt worden, und man hatte darauf hingewiesen, dafs die Glieder der Kaliumreihe am leichtesten löslich sind. Die jodhaltigen Rubidiumverbindungen können ohne Schwierigkeit aus Wasser umkrystallisiert werden. Diese vier

<sup>1</sup> JOHNSON giebt (l. c.) 45° für den Schmelzpunkt dieser Verbindung an.

dierenden Rubidiumverbindungen, während diese wieder eine geringere Beständigkeit als die Glieder der Cäsiumreihe zeigen. Die gleiche relative Beständigkeit der drei Reihen findet ihren Ausdruck in den Temperaturen, bei welchen die einzelnen Glieder vollständig durch rasches Erhitzen zersetzt werden, wie folgt:

#### Approximative Temperatur des Weifswerdens.

CsJ. J <sub>2</sub> 330°	RbJ. J <sub>2</sub> 270°	KJ. J <sub>2</sub> 225°
CsBr. BrJ 320°	RbBr. BrJ 265°	KBr. BrJ 180°
CsCl. ClJ 290°	RbCl. ClJ 265°	KCl. ClJ 215°
CsCl. RrJ 290°	RbCl. BrJ 200°	
CsBr. Br <sub>2</sub> 160°	RbBr. Br <sub>2</sub> 140°	
CsCl. ClBr 150°	RbCl. ClBr 110°	
CsCl. Br <sub>2</sub> 150°	RbCl. Br <sub>2</sub> 80°	

#### Schmelzbarkeit.

Die Schmelzpunkte der analogen Verbindungen nehmen ab vom Cäsium zum Kalium. In der offenen Kapillare schmilzt RbJ. J<sub>2</sub> bei 194° und RbCl. ClJ bei 208°, alle anderen Rubidiumverbindungen dagegen werden, ohne zu schmelzen, weifs. Die Kaliumverbindungen geben genau denselben Schmelzpunkt, sowohl in offener als auch geschlossener Kapillare. Die folgende Tabelle enthält die approximativen Schmelzpunkte (in geschlossenem Rohr):

CsJ. J <sub>2</sub> 201°—208°	RbJ. J <sub>2</sub> 190°	KJ. J <sub>2</sub> 38° <sup>1</sup>
CsBr. BrJ 243°—248°	RbBr. BrJ 225°	KBr. BrJ 60°
CsCl. ClJ 225°—230°	RbCl. ClJ 180°—200°	KCl. ClJ 60°
CsCl. BrJ 225°—235°	RbCl. BrJ 205°	
CsBr. Br <sub>2</sub> 180°	RbBr. Br <sub>2</sub> wird weifs	
CsCl. ClBr 205°	RbCl. ClBr wird weifs	
CsCl. Br <sub>2</sub> 191°	RbCl. Br <sub>2</sub> 76° ?	

#### Verhalten gegen Lösungsmittel.

Die auferordentliche Löslichkeit der Rubidium- und Kaliumtrihalogenide in Wasser ist bereits erwähnt worden, und man hatte darauf hingewiesen, dafs die Glieder der Kaliumreihe am leichtesten löslich sind. Die jodhaltigen Rubidiumverbindungen können ohne Schwierigkeit aus Wasser umkrystallisiert werden. Diese vier

<sup>1</sup> JOHNSON giebt (l. c.) 45° für den Schmelzpunkt dieser Verbindung an.

Rubidium und Jod enthaltenden Körper zeigen genügende Beständigkeit, um in Alkohol auflöslich zu sein, während die andern Rubidiumverbindungen, wie auch alle Kaliumverbindungen, von Alkohol mehr oder weniger rasch unter Abscheidung der normalen Halogenide zersetzt werden. Äther zerlegt alle die Rubidium- und Kaliumverbindungen, wobei die normalen Halogenide ungelöst bleiben.

### Krystallographische Eigenschaften.

Die Rubidiumtrihalogenide krystallisieren im rhombischen System und sind isomorph mit den entsprechenden Cäsiumverbindungen, mit welchen sie eine ausgesprochene Ähnlichkeit sowohl im Krystallobitus als auch den Axenverhältnissen zeigen.

Die beobachteten Formen sind:

<i>a</i> , 100, $i\bar{i}$	<i>d</i> , 011, $1\bar{i}$
<i>b</i> , 010, $i\bar{i}$	<i>f</i> , 021, $2\bar{i}$
<i>c</i> , 001, 0	<i>e</i> , 102, $\frac{1}{2}\bar{i}$
<i>m</i> , 110, 1	<i>p</i> , 111, 1.

Mit Ausnahme der Pyramide *p*, welche, klein ausgebildet, nur an  $\text{RbJ.J}_2$  auftritt, sind das dieselben Flächen, welche auch die Cäsiumtrihalogenide aufweisen; es fand sich dagegen das Brachydoma *g*, 012,  $\frac{1}{2}\bar{i}$ , das nur bei  $\text{CsJ.J}_2$  vorkommt, an keinen der Rubidiumtrihalogenide.

Von den drei untersuchten Kaliumverbindungen war nur eine,  $\text{KBr.BrJ}$ , rhombisch, gleich den Körpern der Cäsium- und Rubidiumreihe. Die andern,  $\text{KJ.J}_2$  und  $\text{KCl.ClJ.}$ , krystallisieren monoklin, aber sie lassen sich auf Axenverhältnisse beziehen, die jenen der rhombischen Reihe ähnlich sind.

Die Spaltbarkeit der Rubidiumtrihalogenide ist vollkommen parallel *c*, weniger vollkommen parallel *a*; beide sind schwierig auszuführen wegen der Sprödigkeit der Krystalle, welche gewöhnlich mit spiralförmigem Bruch zersplittern. Die Kaliumtrihalogenide sind außerordentlich spröde; eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die optischen Eigenschaften konnten infolge der Schwierigkeit, orientierte Spaltflächen herzustellen, nicht untersucht werden.

In der folgenden Tabelle haben wir die Axenverhältnisse aller Alkalitrihalogenide nach demselben Prinzip wie in der Abhandlung über die Cäsiumverbindungen zusammengestellt; die gewählten Fundamentalwinkel sind durch ein Sternchen bezeichnet:

Rubidium und Jod enthaltenden Körper zeigen genügende Beständigkeit, um in Alkohol auflöslich zu sein, während die andern Rubidiumverbindungen, wie auch alle Kaliumverbindungen, von Alkohol mehr oder weniger rasch unter Abscheidung der normalen Halogenide zersetzt werden. Äther zerlegt alle die Rubidium- und Kaliumverbindungen, wobei die normalen Halogenide ungelöst bleiben.

### Krystallographische Eigenschaften.

Die Rubidiumtrihalogenide krystallisieren im rhombischen System und sind isomorph mit den entsprechenden Cäsiumverbindungen, mit welchen sie eine ausgesprochene Ähnlichkeit sowohl im Krystallobitus als auch den Axenverhältnissen zeigen.

Die beobachteten Formen sind:

<i>a</i> , 100, $i\bar{i}$	<i>d</i> , 011, $1\bar{i}$
<i>b</i> , 010, $i\bar{i}$	<i>f</i> , 021, $2\bar{i}$
<i>c</i> , 001, 0	<i>e</i> , 102, $\frac{1}{2}\bar{i}$
<i>m</i> , 110, 1	<i>p</i> , 111, 1.

Mit Ausnahme der Pyramide *p*, welche, klein ausgebildet, nur an  $\text{RbJ.J}_2$  auftritt, sind das dieselben Flächen, welche auch die Cäsiumtrihalogenide aufweisen; es fand sich dagegen das Brachydoma *g*,  $012, \frac{1}{2}\bar{i}$ , das nur bei  $\text{CsJ.J}_2$  vorkommt, an keinen der Rubidiumtrihalogenide.

Von den drei untersuchten Kaliumverbindungen war nur eine,  $\text{KBr.BrJ}$ , rhombisch, gleich den Körpern der Cäsium- und Rubidiumreihe. Die andern,  $\text{KJ.J}_2$  und  $\text{KCl.ClJ.}$ , krystallisieren monoklin, aber sie lassen sich auf Axenverhältnisse beziehen, die jenen der rhombischen Reihe ähnlich sind.

Die Spaltbarkeit der Rubidiumtrihalogenide ist vollkommen parallel *c*, weniger vollkommen parallel *a*; beide sind schwierig auszuführen wegen der Sprödigkeit der Krystalle, welche gewöhnlich mit spiralförmigem Bruch zersplittern. Die Kaliumtrihalogenide sind außerordentlich spröde; eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die optischen Eigenschaften konnten infolge der Schwierigkeit, orientierte Spaltflächen herzustellen, nicht untersucht werden.

In der folgenden Tabelle haben wir die Axenverhältnisse aller Alkalitrihalogenide nach demselben Prinzip wie in der Abhandlung über die Cäsiumverbindungen zusammengestellt; die gewählten Fundamentalwinkel sind durch ein Sternchen bezeichnet:

Jodhaltige Reihe.

	I.	II.
	$a : b : c$	$a : b : c$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsJ} \cdot \text{J}_2 \\ \text{RbJ} \cdot \text{J}_2 \\ \text{KJ} \cdot \text{J}_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6824 : 1 : 1.1051 \\ 0.6858 : 1 : 1.1234 \\ 0.7065 : 1 : - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.4655 : 1.6196 \\ 1 : 1.4582 : 1.6381 \\ 1 : 1.4154 : - \end{array} \right.$
	Monoclin, $\alpha = 86^\circ 47\frac{1}{2}'$	$\alpha = 86^\circ 47\frac{1}{2}'$
$\text{CsBr} \cdot \text{J}_2$	0.6916 : 1 : 1.1419	1 : 1.4460 : 1.6511
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsBr} \cdot \text{BrJ} \\ \text{RbBr} \cdot \text{BrJ} \\ \text{KBr} \cdot \text{BrJ} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7203 : 1 : 1.1667 \\ 0.7130 : 1 : 1.1640 \\ 0.7158 : 1 : 1.1691 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3882 : 1.6196 \\ 1 : 1.4025 : 1.6325 \\ 1 : 1.3970 : 1.6333 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl} \cdot \text{BrJ} \\ \text{RbCl} \cdot \text{BrJ} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7230 : 1 : 1.1760 \\ 0.7271 : 1 : 1.1745 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3831 : 1.6268 \\ 1 : 1.3753 : 1.6153 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl} \cdot \text{ClJ} \\ \text{RbCl} \cdot \text{ClJ} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7373 : 1 : 1.1920 \\ 0.7341 : 1 : 1.1963 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3563 : 1.6167 \\ 1 : 1.3622 : 1.6296 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{KCl} \cdot \text{ClJ} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7335 : 1 : 1.2204 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3633 : 1.6638 \end{array} \right.$
	Monoklin $\alpha = 83^\circ 20'$	$\alpha = 83^\circ 20'$

Jodfreie Reihe

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsBr} \cdot \text{Br}_2 \\ \text{RbBr} \cdot \text{Br}_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6873 : 1 : 1.0581 \\ 0.6952 : 1 : 1.1139 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.4550 : 1.5395 \\ 1 : 1.4384 : 1.6023 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl} \cdot \text{Br}_2 \\ \text{RbCl} \cdot \text{Br}_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.699 : 1 : - \\ 0.70 : 1 : 1.1269 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.430 : - \\ 1 : 1.43 : 1.61 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl} \cdot \text{ClBr} \\ \text{RbCl} \cdot \text{ClBr} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7168 : 1 : 1.1237 \\ 0.7146 : 1 : 1.1430 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3917 : 1.5638 \\ 1 : 1.3994 : 1.5995 \end{array} \right.$

	$m \wedge m, 110 \wedge 110$	$d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1$	$e \wedge e, 102 \wedge \bar{1}02$
$\text{RbJ} \cdot \text{J}_2$	*68° 53'	*96° 39'	78° 38'
$\text{KJ} \cdot \text{J}_2$	*70 34		
$\text{RbBr} \cdot \text{BrJ}$	70 58	*98 40	*78 27
$\text{KJBr} \cdot \text{BrJ}$	71 12	*98 55	78 28
$\text{RbCl} \cdot \text{BrJ}$	72 2	*99 10 $\frac{1}{2}$	*77 51
$\text{RbCl} \cdot \text{ClJ}$	72 34	*100 13	*78 21
$\text{KCl} \cdot \text{ClJ}$	72 54		*79 8
$\text{RbBr} \cdot \text{Br}_2$	*69 37	*96 10	77 24
$\text{RbCl} \cdot \text{Br}_2$	*70 approx.	*96 58	76 approx.
$\text{RbCl} \cdot \text{ClBr}$	71 6	*97 38	*77 18

Eine Vergleichung der Axenverhältnisse der Trihalogenide zeigt, daß der Ersatz von Cäsium durch Rubidium, und in einem Fall auch durch Kalium nur wenig oder keinen Einfluss auf die Form ausübt, während bei zweien der Kalium-Verbindungen ein Wechsel in der Symmetrie jedoch ohne bedeutende Änderung der Axen stattfindet. Es leuchtet ein, daß die Rubidium-Salze ebenso wie jene des Cäsiums in zwei symmetrische Reihen eingeordnet werden können, nämlich in eine mit und eine andere ohne Jod, bei welchen das

Jodhaltige Reihe.

	I.	II.
	$a : b : c$	$a : b : c$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsJ} \cdot \text{J}_2 \\ \text{RbJ} \cdot \text{J}_2 \\ \text{KJ} \cdot \text{J}_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6824 : 1 : 1.1051 \\ 0.6858 : 1 : 1.1234 \\ 0.7065 : 1 : - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.4655 : 1.6196 \\ 1 : 1.4582 : 1.6381 \\ 1 : 1.4154 : - \end{array} \right.$
	Monoclin, $\alpha = 86^\circ 47\frac{1}{2}'$	$\alpha = 86^\circ 47\frac{1}{2}'$
$\text{CsBr} \cdot \text{J}_2$	0.6916 : 1 : 1.1419	1 : 1.4460 : 1.6511
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsBr} \cdot \text{BrJ} \\ \text{RbBr} \cdot \text{BrJ} \\ \text{KBr} \cdot \text{BrJ} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7203 : 1 : 1.1667 \\ 0.7130 : 1 : 1.1640 \\ 0.7158 : 1 : 1.1691 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3882 : 1.6196 \\ 1 : 1.4025 : 1.6325 \\ 1 : 1.3970 : 1.6333 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl} \cdot \text{BrJ} \\ \text{RbCl} \cdot \text{BrJ} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7230 : 1 : 1.1760 \\ 0.7271 : 1 : 1.1745 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3831 : 1.6268 \\ 1 : 1.3753 : 1.6153 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl} \cdot \text{ClJ} \\ \text{RbCl} \cdot \text{ClJ} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7373 : 1 : 1.1920 \\ 0.7341 : 1 : 1.1963 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3563 : 1.6167 \\ 1 : 1.3622 : 1.6296 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{KCl} \cdot \text{ClJ} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7335 : 1 : 1.2204 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3633 : 1.6638 \end{array} \right.$
	Monoklin $\alpha = 83^\circ 20'$	$\alpha = 83^\circ 20'$

Jodfreie Reihe

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsBr} \cdot \text{Br}_2 \\ \text{RbBr} \cdot \text{Br}_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6873 : 1 : 1.0581 \\ 0.6952 : 1 : 1.1139 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.4550 : 1.5395 \\ 1 : 1.4384 : 1.6023 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl} \cdot \text{Br}_2 \\ \text{RbCl} \cdot \text{Br}_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.699 : 1 : - \\ 0.70 : 1 : 1.1269 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.430 : - \\ 1 : 1.43 : 1.61 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CsCl} \cdot \text{ClBr} \\ \text{RbCl} \cdot \text{ClBr} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.7168 : 1 : 1.1237 \\ 0.7146 : 1 : 1.1430 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 : 1.3917 : 1.5638 \\ 1 : 1.3994 : 1.5995 \end{array} \right.$

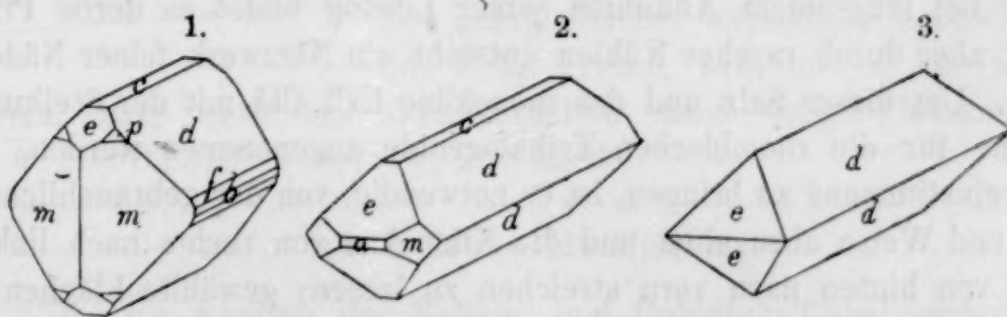
	$m \wedge m, 110 \wedge 110$	$d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1$	$e \wedge e, 102 \wedge \bar{1}02$
$\text{RbJ} \cdot \text{J}_2$	*68° 53'	*96° 39'	78° 38'
$\text{KJ} \cdot \text{J}_2$	*70 34		
$\text{RbBr} \cdot \text{BrJ}$	70 58	*98 40	*78 27
$\text{KJBr} \cdot \text{BrJ}$	71 12	*98 55	78 28
$\text{RbCl} \cdot \text{BrJ}$	72 2	*99 10 $\frac{1}{2}$	*77 51
$\text{RbCl} \cdot \text{ClJ}$	72 34	*100 13	*78 21
$\text{KCl} \cdot \text{ClJ}$	72 54		*79 8
$\text{RbBr} \cdot \text{Br}_2$	*69 37	*96 10	77 24
$\text{RbCl} \cdot \text{Br}_2$	*70 approx.	*96 58	76 approx.
$\text{RbCl} \cdot \text{ClBr}$	71 6	*97 38	*77 18

Eine Vergleichung der Axenverhältnisse der Trihalogenide zeigt, daß der Ersatz von Cäsium durch Rubidium, und in einem Fall auch durch Kalium nur wenig oder keinen Einfluss auf die Form ausübt, während bei zweien der Kalium-Verbindungen ein Wechsel in der Symmetrie jedoch ohne bedeutende Änderung der Axen stattfindet. Es leuchtet ein, daß die Rubidium-Salze ebenso wie jene des Cäsiums in zwei symmetrische Reihen eingeordnet werden können, nämlich in eine mit und eine andere ohne Jod, bei welchen das

Verhältnis zweier Axen fast durchaus konstant bleibt, indem die dritte variabel ist, so daß die Schlüsse über die Konstitution der Cäsiumtrihalogenide, zu welchen wir in unserer vorigen Abhandlung gelangt sind, durch die Rubidium-Verbindungen bestätigt werden.

Die Trihalogenide des Rubidiums besitzen große Neigung zu krystallisieren, auch ist ihre Löslichkeit derart, daß aus Lösungen von nicht über 550 ccm Volumen große, prächtige, manchmal centimeterlange Krystalle leicht erhalten werden können. Die Größe der Krystalle scheint öfters nur von dem Volumen der Flüssigkeit und dem Rauminhalt des Krystallisier-Gefäßes abzuhängen. Oft sind die großen Krystalle komplex, wobei sie durch parallele Anlagerung kleinerer entstehen. Einige der Krystallisationen waren so schön, wie wir sie noch nie gesehen haben.

Die jodhaltigen Rubidiumhalogenide wurden bei gewöhnlicher Temperatur gemessen, die jodfreien und die Kalium-Verbindungen bei ungefähr 0°. Es wurde gefunden, daß die Beständigkeit dieser Salze sehr rasch mit einer Verminderung der Temperatur zunahm, so zwar, daß beim Arbeiten in der Kälte ein genaues Messen der unbeständigeren Verbindungen keine Schwierigkeiten darbot. Wir halten es nicht für nötig, bei jedem Trihalogenid eine besondere Tabelle der gemessenen und berechneten Winkel aufzustellen, da in allen Fällen, in welchen eine Reihe genauer Messungen erhalten wurden, dieselben mit der Rechnung vollständig übereinstimmten.



*RbJ.J<sub>2</sub>*. — Beobachtete Formen sind: *b*, *c*, *m*, *d*, *f*, *e* und *p*. Von diesen waren *f* und *p* immer klein und fehlten häufig ganz. Den Habitus der Krystalle zeigt Fig. 1.

*RbBr.BrJ*. — Beobachtete Formen: *a*, *c*, *m*, *d* und *e*. Habitus in Fig. 2.

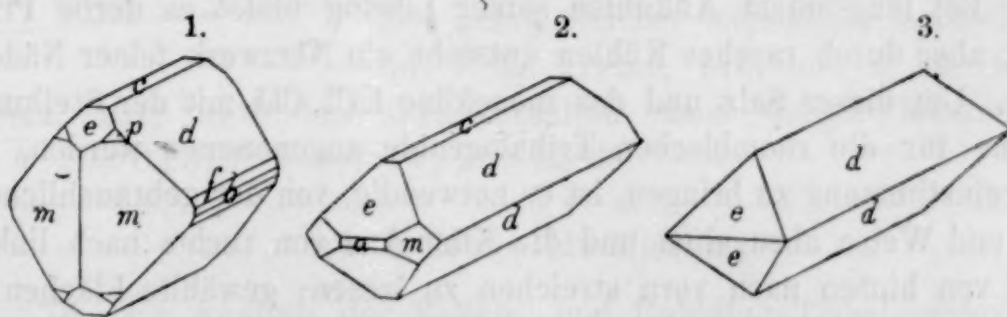
*RbCl.BrJ*. — Beobachtete Formen: *a*, *d*, *e*. Gewöhnlich fehlt das Pinakoïd *a* und es herrscht der einfache Habitus wie in Fig. 3 vor.

*RbCl.ClJ*. — Beobachtete Formen: *a*, *d*, *e*. Habitus in Fig. 4.

Verhältnis zweier Axen fast durchaus konstant bleibt, indem die dritte variabel ist, so daß die Schlüsse über die Konstitution der Cäsiumtrihalogenide, zu welchen wir in unserer vorigen Abhandlung gelangt sind, durch die Rubidium-Verbindungen bestätigt werden.

Die Trihalogenide des Rubidiums besitzen große Neigung zu krystallisieren, auch ist ihre Löslichkeit derart, daß aus Lösungen von nicht über 550 ccm Volumen große, prächtige, manchmal centimeterlange Krystalle leicht erhalten werden können. Die Größe der Krystalle scheint öfters nur von dem Volumen der Flüssigkeit und dem Rauminhalt des Krystallisier-Gefäßes abzuhängen. Oft sind die großen Krystalle komplex, wobei sie durch parallele Anlagerung kleinerer entstehen. Einige der Krystallisationen waren so schön, wie wir sie noch nie gesehen haben.

Die jodhaltigen Rubidiumhalogenide wurden bei gewöhnlicher Temperatur gemessen, die jodfreien und die Kalium-Verbindungen bei ungefähr 0°. Es wurde gefunden, daß die Beständigkeit dieser Salze sehr rasch mit einer Verminderung der Temperatur zunahm, so zwar, daß beim Arbeiten in der Kälte ein genaues Messen der unbeständigeren Verbindungen keine Schwierigkeiten darbot. Wir halten es nicht für nötig, bei jedem Trihalogenid eine besondere Tabelle der gemessenen und berechneten Winkel aufzustellen, da in allen Fällen, in welchen eine Reihe genauer Messungen erhalten wurden, dieselben mit der Rechnung vollständig übereinstimmten.



*RbJ.J<sub>2</sub>*. — Beobachtete Formen sind: *b*, *c*, *m*, *d*, *f*, *e* und *p*. Von diesen waren *f* und *p* immer klein und fehlten häufig ganz. Den Habitus der Krystalle zeigt Fig. 1.

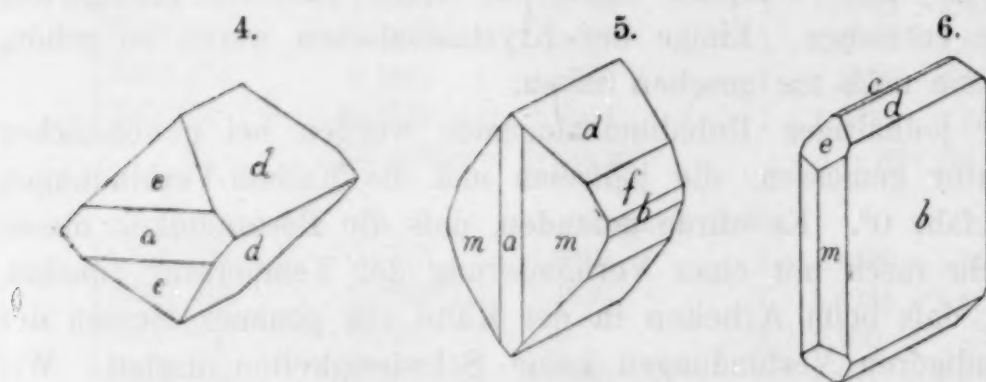
*RbBr.BrJ*. — Beobachtete Formen: *a*, *c*, *m*, *d* und *e*. Habitus in Fig. 2.

*RbCl.BrJ*. — Beobachtete Formen: *a*, *d*, *e*. Gewöhnlich fehlt das Pinakoïd *a* und es herrscht der einfache Habitus wie in Fig. 3 vor.

*RbCl.ClJ*. — Beobachtete Formen: *a*, *d*, *e*. Habitus in Fig. 4.

*RbBr.Br<sub>2</sub>*. — Beobachtete Formen: *a*, *b*, *m*, *d* und *f*. Habitus in Fig. 5.

*RbCl.Br<sub>2</sub>*. — Beobachtete Formen: *b*, *c*, *m*, *d*, *e*. Der Habitus ist aus Fig. 6 ersichtlich. Das Salz zeigt Neigung, in kleinen Täfelchen zu krystallisieren; ferner ist es am unbeständigsten von allen Rubidium-Verbindungen, weshalb wir es für ein Glück betrachten, daß wir das Axen-Verhältnis festzustellen im stande waren. Nur *b* und *d* gaben gute Reflexionen, mit welchen wir das Verhältnis zwischen der  $\bar{b}$ - und  $\bar{c}$ -Axe genau bestimmen konnten, während die anderen Flächen lediglich angenäherte Messungen erlaubten.

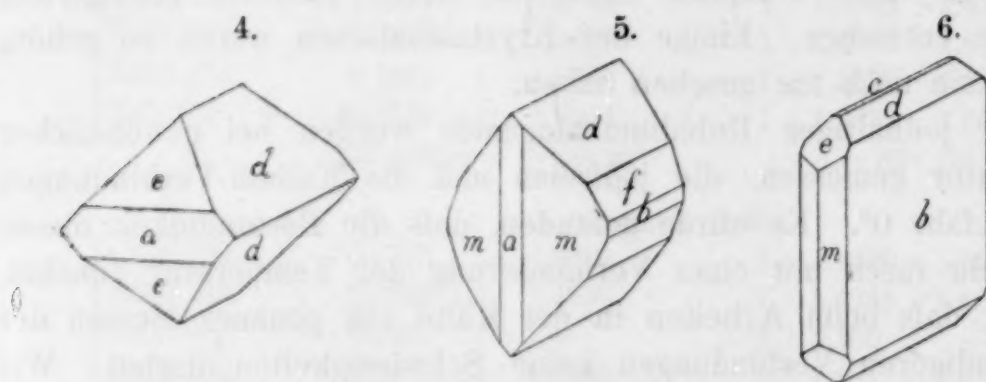


*RbCl.ClBr*. — Beobachtete Formen: *a*, *b*, *m*, *d*, *e*. Der Habitus ist wie in Fig. 2, abgesehen davon, daß *c* fehlt.

*KJ.J<sub>2</sub>*. — Dasselbe tritt in sehr einfachen monoklinen Krystallen auf. Bei langsamem Abkühlen seiner Lösung bildet es derbe Prismen, aber durch rasches Kühlen entsteht ein Netzwerk feiner Nadelchen. Um dieses Salz und das monokline *KCl.ClJ* mit der Stellung, welche für die rhombischen Trihalogenide angenommen werden, in Übereinstimmung zu bringen, ist es notwendig, von der gebräuchlichen Art und Weise abzugehen und die Klino-Axe von rechts nach links, statt von hinten nach vorn streichen zu lassen; gewählte Flächen *b*, 0.10,  $\bar{i}\bar{a}$ ; *c*, 001, *O* und *m*, 110, *J*. Die Krystalle sind nicht genügend modifiziert, um mehr als zwei Axen bestimmbar zu machen, aber unter Zugrundelegung von  $b \wedge m$ ,  $010 \wedge 110 = 54^\circ 43'$  und  $c \wedge c$  (einspringender Winkel eines Zwillings)  $= 6^\circ 25'$  erhält man als Axenverhältnis  $a : b = 0.7065 : 1$ ;  $\alpha = 010 \wedge 001 = 86^\circ 47.5'$ . Der Winkel  $m \wedge c$ , 110 zu 001, wurde gefunden zu  $91^\circ 55'$  und berechnet zu  $91^\circ 51'$ . Fig. 7 zeigt einen Zwillingskrystall in obiger Stellung. Fig. 8 stellt einen einfachen Krystall in der gebräuchlichen monoklinen Stellung dar mit  $\bar{a}$  als Klino-Axe. Das Axenverhältnis für diese Stellung beträgt  $\bar{a} : b = 1.4154 : 1$ ;  $\beta = 86^\circ 47.5'$ .

*RbBr.Br<sub>2</sub>*. — Beobachtete Formen: *a*, *b*, *m*, *d* und *f*. Habitus in Fig. 5.

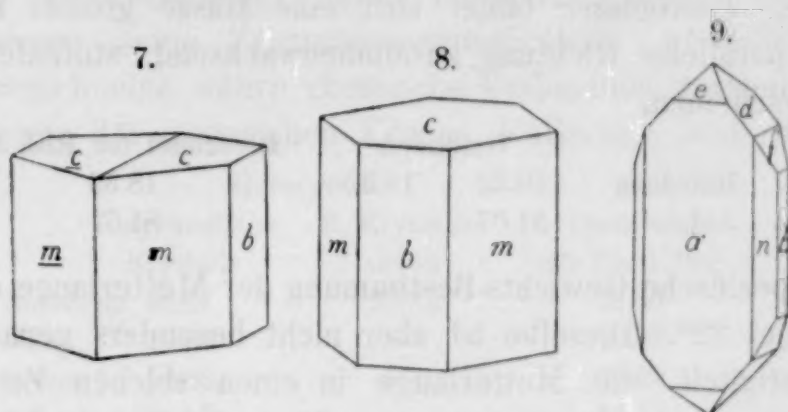
*RbCl.Br<sub>2</sub>*. — Beobachtete Formen: *b*, *c*, *m*, *d*, *e*. Der Habitus ist aus Fig. 6 ersichtlich. Das Salz zeigt Neigung, in kleinen Täfelchen zu krystallisieren; ferner ist es am unbeständigsten von allen Rubidium-Verbindungen, weshalb wir es für ein Glück betrachten, daß wir das Axen-Verhältnis festzustellen im stande waren. Nur *b* und *d* gaben gute Reflexionen, mit welchen wir das Verhältnis zwischen der  $\bar{b}$ - und  $\bar{c}$ -Axe genau bestimmen konnten, während die anderen Flächen lediglich angenäherte Messungen erlaubten.



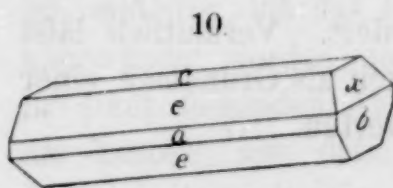
*RbCl.ClBr*. — Beobachtete Formen: *a*, *b*, *m*, *d*, *e*. Der Habitus ist wie in Fig. 2, abgesehen davon, daß *c* fehlt.

*KJ.J<sub>2</sub>*. — Dasselbe tritt in sehr einfachen monoklinen Krystallen auf. Bei langsamem Abkühlen seiner Lösung bildet es derbe Prismen, aber durch rasches Kühlen entsteht ein Netzwerk feiner Nadelchen. Um dieses Salz und das monokline *KCl.ClJ* mit der Stellung, welche für die rhombischen Trihalogenide angenommen werden, in Übereinstimmung zu bringen, ist es notwendig, von der gebräuchlichen Art und Weise abzugehen und die Klino-Axe von rechts nach links, statt von hinten nach vorn streichen zu lassen; gewählte Flächen *b*, 0.10,  $\bar{i}\bar{a}$ ; *c*, 001, *O* und *m*, 110, *J*. Die Krystalle sind nicht genügend modifiziert, um mehr als zwei Axen bestimmbar zu machen, aber unter Zugrundelegung von  $b \wedge m$ ,  $010 \wedge 110 = 54^\circ 43'$  und  $c \wedge c$  (einspringender Winkel eines Zwillings)  $= 6^\circ 25'$  erhält man als Axenverhältnis  $a : b = 0.7065 : 1$ ;  $\alpha = 010 \wedge 001 = 86^\circ 47.5'$ . Der Winkel  $m \wedge c$ , 110 zu 001, wurde gefunden zu  $91^\circ 55'$  und berechnet zu  $91^\circ 51'$ . Fig. 7 zeigt einen Zwillingskrystall in obiger Stellung. Fig. 8 stellt einen einfachen Krystall in der gebräuchlichen monoklinen Stellung dar mit  $\bar{a}$  als Klino-Axe. Das Axenverhältnis für diese Stellung beträgt  $\bar{a} : b = 1.4154 : 1$ ;  $\beta = 86^\circ 47.5'$ .

*KBr.BrJ.* — Beobachtete Formen:  $a, b, n, d, f, e$ . Habitus in Fig. 9. Das Salz unterscheidet sich von all den anderen Alkali-Trihalogeniden durch das Vorhandensein des Brachy-Prismas  $n$ ,  $120, i\bar{2}$ , an Stelle des einheitlichen Prismas  $m$ . Die fundamentalen Messungen waren  $a \wedge n, 100 \wedge 120, = 55^\circ 4'$  und  $d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1, = 98^\circ 55'$ .



*KCl.ClJ.* — Dasselbe krystallisiert in langen, dem monoklinen Systeme angehörenden Nadeln, Fig. 10. Nimmt man  $b$  als Klino-Axe, so erhält man die Formen  $a, i\bar{i}; b, 010, i\bar{i}; c, 001, O; x, 032, \frac{3}{2}\bar{i}$ , und  $e, 102, \frac{1}{2}i$ . Die zu Grunde gelegten Messungen sind:  $c \wedge b,$



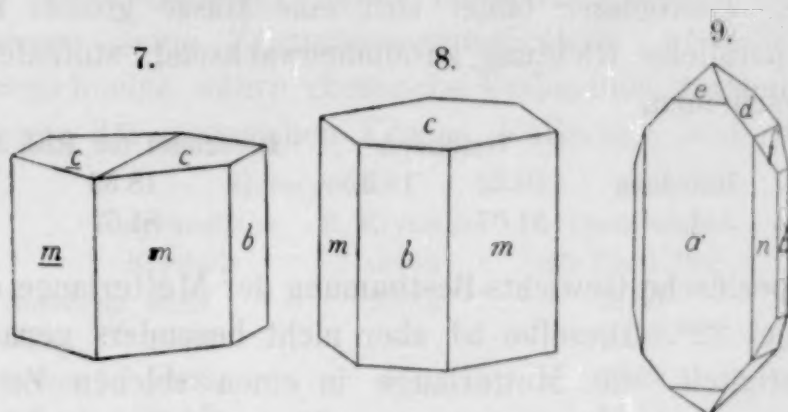
$001 \wedge 010 = 96^\circ 40', e \wedge e, 102 \wedge \bar{1}02 = 79^\circ 8',$  und  $c \wedge x, 001 \wedge 032 = 66^\circ 35',$  aus welchen das Axen-Verhältnis,  $a : b : c = 0.7335 : 1 : 1.2204$  hervorgeht;  $\alpha = 83^\circ 20'.$  Bei gebräuchlicher monokliner Aufstellung mit  $e$  als Prisma,  $110,$  und  $x$  als Ortho-Doma,  $\bar{1}01,$  wird das Axen-Verhältnis nach obigen Messungen,  $a : b : c = 0.8319 : 1 : 0.4554; \beta = 83^\circ 20'.$

#### Analytische Methoden.

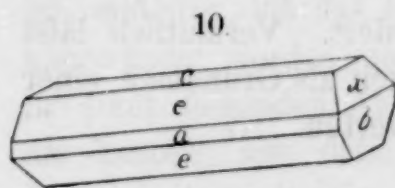
Die zur Analyse der Kalium- und Rubidium-Trihalogenide benutzten Methoden waren genau die gleichen, wie wir sie in der Abhandlung über die Cäsium-Verbindungen beschrieben haben.

Die Krystalle wurden für die Analyse vorbereitet durch Pressen zwischen Papier, wobei sie zugleich etwas zerdrückt wurden. In einigen Fällen, wenn die Körper sehr leicht sich zersetzten, wurde diese Operation bei kaltem Wetter im Freien vorgenommen, aber selbst unter solchen Vorsichtsmaßregeln war es nicht möglich, die Krystalle vollkommen zu trocknen oder eine bedeutende Zersetzung derselben zu vermeiden.

*KBr.BrJ.* — Beobachtete Formen:  $a, b, n, d, f, e$ . Habitus in Fig. 9. Das Salz unterscheidet sich von all den anderen Alkali-Trihalogeniden durch das Vorhandensein des Brachy-Prismas  $n$ ,  $120, i\bar{2}$ , an Stelle des einheitlichen Prismas  $m$ . Die fundamentalen Messungen waren  $a \wedge n, 100 \wedge 120, = 55^\circ 4'$  und  $d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1, = 98^\circ 55'$ .



*KCl.ClJ.* — Dasselbe krystallisiert in langen, dem monoklinen Systeme angehörenden Nadeln, Fig. 10. Nimmt man  $b$  als Klino-Axe, so erhält man die Formen  $a, i\bar{i}; b, 010, i\bar{i}; c, 001, O; x, 032, \frac{3}{2}\bar{i}$ , und  $e, 102, \frac{1}{2}i$ . Die zu Grunde gelegten Messungen sind:  $c \wedge b,$



$001 \wedge 010 = 96^\circ 40', e \wedge e, 102 \wedge \bar{1}02 = 79^\circ 8',$  und  $c \wedge x, 001 \wedge 032 = 66^\circ 35',$  aus welchen das Axen-Verhältnis,  $a : b : c = 0.7335 : 1 : 1.2204$  hervorgeht;  $\alpha = 83^\circ 20'.$  Bei gebräuchlicher monokliner Aufstellung mit  $e$  als Prisma,  $110,$  und  $x$  als Ortho-Doma,  $\bar{1}01,$  wird das Axen-Verhältnis nach obigen Messungen,  $a : b : c = 0.8319 : 1 : 0.4554; \beta = 83^\circ 20'.$

#### Analytische Methoden.

Die zur Analyse der Kalium- und Rubidium-Trihalogenide benutzten Methoden waren genau die gleichen, wie wir sie in der Abhandlung über die Cäsium-Verbindungen beschrieben haben.

Die Krystalle wurden für die Analyse vorbereitet durch Pressen zwischen Papier, wobei sie zugleich etwas zerdrückt wurden. In einigen Fällen, wenn die Körper sehr leicht sich zersetzten, wurde diese Operation bei kaltem Wetter im Freien vorgenommen, aber selbst unter solchen Vorsichtsmaßregeln war es nicht möglich, die Krystalle vollkommen zu trocknen oder eine bedeutende Zersetzung derselben zu vermeiden.

*RbJ.J<sub>2</sub>.*

Der Körper kann dargestellt werden durch Auflösen von 55 g Rubidiumjodid in einer genügenden Menge Wasser, um 50 ccm Flüssigkeit zu erhalten, Hinzufügen von 60 g Jod und Erwärmen bis zur Auflösung, sowie darauf folgendes Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur. Gewöhnlich bildet sich eine Masse großer Krystalle, welche, in paralleler Richtung zusammenwachsend, stufenförmig angeordnet erscheinen.

	Gefunden		Berechnet für RbJ.J <sub>2</sub> .
Rubidium	18.32	18.32	18.33
Jod	81.07		81.67

Eine spezifische Gewichts-Bestimmung der Mutterlauge ergab die Zahl 4.03 bei 22°. Dieselbe ist aber nicht besonders genau infolge der Schwierigkeit, die Mutterlauge in einen solchen Zustand zu bringen, daß sie weder Substanz auflöst noch niederfallen läßt. Eine Probe Mutterlauge vom spez. Gewicht 2.19 enthielt 1.61 g RbJ.J<sub>2</sub> in 1 ccm; der Körper löst sich daher in ungefähr dem dritten Teile seines eigenen Gewichts Wasser von 20°. Vielleicht ist es von Interesse, hier zu bemerken, daß unter fast den gleichen Bedingungen die entsprechende Cäsium-Verbindung, CsJ.J<sub>2</sub>, mehr als hundert Teile Wasser zur Lösung erfordert. Vermutlich läßt sich dieser große Unterschied in der Löslichkeit als Grundlage einer guten Trennungsmethode beider Metalle verwerten.

*RbBr.BrJ.*

Man erhält die Verbindung leicht beim Auflösen von 30 g Jod und 20 g Brom in einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Rubidiumbromid unter Erwärmen und folgendem Abkühlen. Die Leichtigkeit, mit welcher der Körper krystallisiert, ist bemerkenswert. Die großen Krystalle besitzen eine Farbe und Glanz, ähnlich dem Mineral Pyrargyrit, „Rubinblende“.

	Gefunden	Berechnet für RbBr.BrJ
Rubidium	22.79	22.95
Brom	45.19	42.95
Jod	31.11	34.10

Eine approximative Bestimmung des spez. Gewichtes der Mutterlauge lieferte die Zahl 3.84. Nach der Analyse waren in der Mutterlauge gegen 44 Prozent RbBr.BrJ enthalten. Die Mutterlauge der entsprechenden Cäsium-Verbindung enthielt nur 4.45% CsBr.BrJ.

*RbJ.J<sub>2</sub>.*

Der Körper kann dargestellt werden durch Auflösen von 55 g Rubidiumjodid in einer genügenden Menge Wasser, um 50 ccm Flüssigkeit zu erhalten, Hinzufügen von 60 g Jod und Erwärmen bis zur Auflösung, sowie darauf folgendes Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur. Gewöhnlich bildet sich eine Masse großer Krystalle, welche, in paralleler Richtung zusammenwachsend, stufenförmig angeordnet erscheinen.

	Gefunden		Berechnet für RbJ.J <sub>2</sub> .
Rubidium	18.32	18.32	18.33
Jod	81.07		81.67

Eine spezifische Gewichts-Bestimmung der Mutterlauge ergab die Zahl 4.03 bei 22°. Dieselbe ist aber nicht besonders genau infolge der Schwierigkeit, die Mutterlauge in einen solchen Zustand zu bringen, daß sie weder Substanz auflöst noch niederfallen läßt. Eine Probe Mutterlauge vom spez. Gewicht 2.19 enthielt 1.61 g RbJ.J<sub>2</sub> in 1 ccm; der Körper löst sich daher in ungefähr dem dritten Teile seines eigenen Gewichts Wasser von 20°. Vielleicht ist es von Interesse, hier zu bemerken, daß unter fast den gleichen Bedingungen die entsprechende Cäsium-Verbindung, CsJ.J<sub>2</sub>, mehr als hundert Teile Wasser zur Lösung erfordert. Vermutlich läßt sich dieser große Unterschied in der Löslichkeit als Grundlage einer guten Trennungsmethode beider Metalle verwerten.

*RbBr.BrJ.*

Man erhält die Verbindung leicht beim Auflösen von 30 g Jod und 20 g Brom in einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Rubidiumbromid unter Erwärmen und folgendem Abkühlen. Die Leichtigkeit, mit welcher der Körper krystallisiert, ist bemerkenswert. Die großen Krystalle besitzen eine Farbe und Glanz, ähnlich dem Mineral Pyrargyrit, „Rubinblende“.

	Gefunden	Berechnet für RbBr.BrJ
Rubidium	22.79	22.95
Brom	45.19	42.95
Jod	31.11	34.10

Eine approximative Bestimmung des spez. Gewichtes der Mutterlauge lieferte die Zahl 3.84. Nach der Analyse waren in der Mutterlauge gegen 44 Prozent RbBr.BrJ enthalten. Die Mutterlauge der entsprechenden Cäsium-Verbindung enthielt nur 4.45% CsBr.BrJ.

*RbCl.BrJ.*

Man erwärmt 27 g Brom und 42 g Jod mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Rubidiumchlorid, bis alles aufgelöst ist, und kühlt ab. Der Körper erscheint dann in prächtigen Krystallen, welche aus Wasser leicht umkrystallisiert werden können. Im Gegensatz zur entsprechenden Cäsium-Verbindung ändert er beim Umkrystallisieren seine Zusammensetzung nicht, weshalb er höchst wahrscheinlich eine wahre chemische Verbindung vorstellt und nicht ein Gemenge der isomorphen Körper,  $\text{RbBr.BrJ}$ , und,  $\text{RbCl.ClJ}$ .

Gefunden		6. Krystallisation	Berechnet für $\text{RbCl.BrJ}$ .
Ursprüngliche Krystalle			
Rubidium	26.67	27.34	26.06
Chlor	10.65	—	10.82
Brom	24.89	—	24.39
Jod	38.13	—	38.72

*RbCl.ClJ.*

Eine bequeme Methode der Herstellung dieser Verbindung besteht darin, daß man Chlor in eine warme, konzentrierte Lösung von Rubidiumchlorid, die mit der berechneten Menge Jod vermischt ist, einleitet, bis das Jod eben in Lösung ging. War zu viel Chlor angewendet worden, so bildet sich der Körper  $\text{RbCl}_4\text{J}$ , welchen wir in einer folgenden Abhandlung beschreiben werden. Es ist daher am besten, mit dem Einleiten von Chlor aufzuhören, wenn die Flüssigkeit noch von Jod rötlich gefärbt wird. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung gewöhnlich in großen, flachen Gruppen paralleler Krystalle aus.

	Gefunden	Berechnet für $\text{RbCl.ClJ}$ .
Rubidium	29.85	30.15
Chlor	24.68	25.04
Jod	44.68	44.79

*RbBr.Br<sub>2</sub>.*

Zur Darstellung erwärmt man 40 g Brom mit 45 ccm einer wässerigen Lösung von 50 g Rubidiumbromid gelinde bis zur vollständigen Lösung des Broms und kühlt ab. Der Körper bildet meistens eine Masse großer, glänzender, roter, parallel orientierter Krystalle.

	Gefunden	Berechnet für $\text{RbBr.Br}_2$
Rubidium	25.80	26.26
Brom	73.09	73.73

*RbCl.BrJ.*

Man erwärmt 27 g Brom und 42 g Jod mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Rubidiumchlorid, bis alles aufgelöst ist, und kühlt ab. Der Körper erscheint dann in prächtigen Krystallen, welche aus Wasser leicht umkrystallisiert werden können. Im Gegensatz zur entsprechenden Cäsium-Verbindung ändert er beim Umkrystallisieren seine Zusammensetzung nicht, weshalb er höchst wahrscheinlich eine wahre chemische Verbindung vorstellt und nicht ein Gemenge der isomorphen Körper,  $\text{RbBr.BrJ}$ , und,  $\text{RbCl.ClJ}$ .

Gefunden		6. Krystallisation	Berechnet für $\text{RbCl.BrJ}$ .
Ursprüngliche Krystalle			
Rubidium	26.67	27.34	26.06
Chlor	10.65	—	10.82
Brom	24.89	—	24.39
Jod	38.13	—	38.72

*RbCl.ClJ.*

Eine bequeme Methode der Herstellung dieser Verbindung besteht darin, daß man Chlor in eine warme, konzentrierte Lösung von Rubidiumchlorid, die mit der berechneten Menge Jod vermischt ist, einleitet, bis das Jod eben in Lösung ging. War zu viel Chlor angewendet worden, so bildet sich der Körper  $\text{RbCl}_4\text{J}$ , welchen wir in einer folgenden Abhandlung beschreiben werden. Es ist daher am besten, mit dem Einleiten von Chlor aufzuhören, wenn die Flüssigkeit noch von Jod rötlich gefärbt wird. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung gewöhnlich in großen, flachen Gruppen paralleler Krystalle aus.

	Gefunden	Berechnet für $\text{RbCl.ClJ}$ .
Rubidium	29.85	30.15
Chlor	24.68	25.04
Jod	44.68	44.79

*RbBr.Br<sub>2</sub>.*

Zur Darstellung erwärmt man 40 g Brom mit 45 ccm einer wässerigen Lösung von 50 g Rubidiumbromid gelinde bis zur vollständigen Lösung des Broms und kühlt ab. Der Körper bildet meistens eine Masse großer, glänzender, roter, parallel orientierter Krystalle.

	Gefunden	Berechnet für $\text{RbBr.Br}_2$
Rubidium	25.80	26.26
Brom	73.09	73.73

*RbCl.Br<sub>2</sub>.*

Durch Hinzufügen von Brom zu einer warmen gesättigten Lösung von Rubidiumchlorid und zwar so, daß noch etwas Brom ungelöst bleibt, und durch Abkühlen auf niedere Temperatur resultiert obiger Körper, welcher schön krystallisiert, aber trotzdem der unbeständigste der sieben dargestellten Rubidiumtrihalogenide ist. Die zur Analyse benutzte Probe erlitt, obgleich sie nicht völlig getrocknet worden, eine ziemlich starke Zersetzung.

	Gefunden		Berechnet für RbCl.Br <sub>2</sub>
Rubidium	32.57	—	30.42
Chlor	14.46	14.44	12.63
Brom	49.04	49.40	56.93

Es war bei einem Versuch, das Trihalogenid darzustellen, zu viel Wasser hinzugefügt worden, so daß man das Brom verjagen und die Flüssigkeit konzentrieren mußte. Diese Operation wurde, nach erneutem Zufügen von Brom, einigemal wiederholt — bevor man die eigentlichen Bedingungen kannte —, und auf diese Weise zeigte sich das Endprodukt durch RbBr.Br<sub>2</sub> verunreinigt, wie folgende Analysen beweisen:

	Gefunden		Berechnet für RbCl.Br <sub>2</sub>	Berechnet für RbBr.Br <sub>2</sub>
Rubidium	28.78	—	30.42	26.26
Chlor	7.66	6.94	12.63	0.
Brom	60.92	61.37	56.93	73.73

Wir fanden weiterhin experimentell, daß Rubidium-Chlorid durch Abdampfen seiner wässerigen Lösung mit Brom teilweise in Bromid verwandelt wird.<sup>1</sup> Dies erklärt die Bildung von RbBr.Br<sub>2</sub>.

*RbCl.ClBr.*

Man sättigt eine gelinde erwärmte Mischung von 33 g Brom und einer gesättigten Lösung von 50 g Rubidiumchlorid mit Chlor und kühlt auf niedere Temperatur ab. Die Verbindung krystallisiert dann gewöhnlich in Form sehr großer, hellgelber Prismen.

	Gefunden		Berechnet für RbCl.ClBr.
Rubidium	35.42	35.41	36.15
Chlor	29.27	28.96	30.02
Brom	31.56	31.39	33.82

<sup>1</sup> Es steht dies im Einklang mit den Resultaten von POTILIZIN, über welche MENDELJEW in seinen *Grundlagen der Chemie* (1891), 538, referierte.

*RbCl.Br<sub>2</sub>.*

Durch Hinzufügen von Brom zu einer warmen gesättigten Lösung von Rubidiumchlorid und zwar so, daß noch etwas Brom ungelöst bleibt, und durch Abkühlen auf niedere Temperatur resultiert obiger Körper, welcher schön krystallisiert, aber trotzdem der unbeständigste der sieben dargestellten Rubidiumtrihalogenide ist. Die zur Analyse benutzte Probe erlitt, obgleich sie nicht völlig getrocknet worden, eine ziemlich starke Zersetzung.

	Gefunden		Berechnet für RbCl.Br <sub>2</sub>
Rubidium	32.57	—	30.42
Chlor	14.46	14.44	12.63
Brom	49.04	49.40	56.93

Es war bei einem Versuch, das Trihalogenid darzustellen, zu viel Wasser hinzugefügt worden, so daß man das Brom verjagen und die Flüssigkeit konzentrieren mußte. Diese Operation wurde, nach erneutem Zufügen von Brom, einigemal wiederholt — bevor man die eigentlichen Bedingungen kannte —, und auf diese Weise zeigte sich das Endprodukt durch RbBr.Br<sub>2</sub> verunreinigt, wie folgende Analysen beweisen:

	Gefunden		Berechnet für RbCl.Br <sub>2</sub>	Berechnet für RbBr.Br <sub>2</sub>
Rubidium	28.78	—	30.42	26.26
Chlor	7.66	6.94	12.63	0.
Brom	60.92	61.37	56.93	73.73

Wir fanden weiterhin experimentell, daß Rubidium-Chlorid durch Abdampfen seiner wässerigen Lösung mit Brom teilweise in Bromid verwandelt wird.<sup>1</sup> Dies erklärt die Bildung von RbBr.Br<sub>2</sub>.

*RbCl.ClBr.*

Man sättigt eine gelinde erwärmte Mischung von 33 g Brom und einer gesättigten Lösung von 50 g Rubidiumchlorid mit Chlor und kühlt auf niedere Temperatur ab. Die Verbindung krystallisiert dann gewöhnlich in Form sehr großer, hellgelber Prismen.

	Gefunden		Berechnet für RbCl.ClBr.
Rubidium	35.42	35.41	36.15
Chlor	29.27	28.96	30.02
Brom	31.56	31.39	33.82

<sup>1</sup> Es steht dies im Einklang mit den Resultaten von POTILIZIN, über welche MENDELJEW in seinen *Grundlagen der Chemie* (1891), 538, referierte.

*KJ.J<sub>2</sub>*.

Dieser Körper läßt sich in wenigen Stunden darstellen durch Auflösen der theoretischen Menge Jods in einer heiß gesättigten wässerigen Lösung von Kaliumjodid und starkes Abkühlen (0°) der resultierenden Flüssigkeit. Ferner kann derselbe, wie JOHNSON<sup>1</sup> feststellte, auch erhalten werden, wenn man die Lösung in einem Exsiccator lang andauerndem Abdunsten aussetzt. JOHNSON bemerkt, daß immer zuerst eine Abscheidung von Kaliumjodid stattfand, bevor das Trijodid auskrystallisierte. Wir machten eine ähnliche Beobachtung nicht, unzweifelhaft deshalb, weil wir stets eine genügende Menge von Jod zur Anwendung brachten.

Außerdem hielten wir es für überflüssig, eine neue Analyse des Körpers auszuführen.

*KBr.BrJ*.

Um die Verbindung zu gewinnen, bringt man eine sehr konzentrierte warme Auflösung der berechneten Mengen von Kaliumbromid, Brom und Jod längere Zeit auf niedere Temperatur. Das zur Analyse benutzte Produkt war schön krystallisiert, aber es wurde an der Luft rasch teilweise zersetzt.

	Gefunden		Berechnet für KBr.BrJ
Kalium	12.21	—	11.99
Brom	51.25	51.61	49.06
Jod	30.42	29.11	38.94

*KCl.ClJ*.

Chlor wird eingeleitet in eine warme Mischung der berechneten Mengen von Kaliumchlorid nebst Jod bei Gegenwart einer solchen Quantität von Wasser, die auch beim Erwärmen nicht im stande ist, das vorhandene Kaliumchlorid völlig aufzulösen. Den Chlorstrom unterbricht man, sobald das Jod in sein Monochlorid verwandelt ist, indem anderenfalls FILHOLS wohlbekannte Verbindung, KCl.Cl<sub>3</sub>J, gebildet wird. Man löst sodann alles durch Erwärmen auf, eventuell unter vorsichtigem Zusatz von etwas Wasser, und setzt die Flüssigkeit einer starken Abkühlung (0°) aus. Die Krystalle sind sehr unbeständig, jedoch augenscheinlich weniger als das KBr.BrJ.

	Gefunden		Berechnet für KCl.ClJ
Kalium	15.29	15.35	16.49
Chlor	27.53	27.50	29.94
Jod	50.37	50.12	53.56

<sup>1</sup> l. c.

*KJ.J<sub>2</sub>*.

Dieser Körper läßt sich in wenigen Stunden darstellen durch Auflösen der theoretischen Menge Jods in einer heiß gesättigten wässerigen Lösung von Kaliumjodid und starkes Abkühlen (0°) der resultierenden Flüssigkeit. Ferner kann derselbe, wie JOHNSON<sup>1</sup> feststellte, auch erhalten werden, wenn man die Lösung in einem Exsiccator lang andauerndem Abdunsten aussetzt. JOHNSON bemerkt, daß immer zuerst eine Abscheidung von Kaliumjodid stattfand, bevor das Trijodid auskrystallisierte. Wir machten eine ähnliche Beobachtung nicht, unzweifelhaft deshalb, weil wir stets eine genügende Menge von Jod zur Anwendung brachten.

Außerdem hielten wir es für überflüssig, eine neue Analyse des Körpers auszuführen.

*KBr.BrJ*.

Um die Verbindung zu gewinnen, bringt man eine sehr konzentrierte warme Auflösung der berechneten Mengen von Kaliumbromid, Brom und Jod längere Zeit auf niedere Temperatur. Das zur Analyse benutzte Produkt war schön krystallisiert, aber es wurde an der Luft rasch teilweise zersetzt.

	Gefunden		Berechnet für KBr.BrJ
Kalium	12.21	—	11.99
Brom	51.25	51.61	49.06
Jod	30.42	29.11	38.94

*KCl.ClJ*.

Chlor wird eingeleitet in eine warme Mischung der berechneten Mengen von Kaliumchlorid nebst Jod bei Gegenwart einer solchen Quantität von Wasser, die auch beim Erwärmen nicht im stande ist, das vorhandene Kaliumchlorid völlig aufzulösen. Den Chlorstrom unterbricht man, sobald das Jod in sein Monochlorid verwandelt ist, indem anderenfalls FILHOLS wohlbekannte Verbindung, KCl.Cl<sub>3</sub>J, gebildet wird. Man löst sodann alles durch Erwärmen auf, eventuell unter vorsichtigem Zusatz von etwas Wasser, und setzt die Flüssigkeit einer starken Abkühlung (0°) aus. Die Krystalle sind sehr unbeständig, jedoch augenscheinlich weniger als das KBr.BrJ.

	Gefunden		Berechnet für KCl.ClJ
Kalium	15.29	15.35	16.49
Chlor	27.53	27.50	29.94
Jod	50.37	50.12	53.56

<sup>1</sup> l. c.

### Andere Doppelhalogenide.

Das Doppelsalz,  $\text{CsJ} \cdot \text{AgJ}$ , wurde früher im Zusammenhang mit den Cäsium-Trihalogeniden beschrieben, da es, soweit dies die Messungen seiner Krystalle erlaubten, mit jenen isomorph betrachtet werden mußte. Viele Anstrengungen wurden seither gemacht, bessere Krystalle des Körpers zu bekommen, aber ohne Erfolg. Erfolglos blieben auch die Arbeiten in der Hinsicht, meßbare Krystalle der anderen korrespondierenden Silber-Doppelhalogenide (abgesehen von den Fluoriden) mit Cäsium, Rubidium, Kalium zu erhalten. Zwei oder drei dieser Verbindungen sind bereits beschrieben; wahrscheinlich hätten wir die Existenzfähigkeit der anderen noch fehlenden beweisen können, aber die schlecht krystallisierenden Produkte, welche wir erhielten, boten in obigem Zusammenhang kein Interesse dar und wurden daher nicht analysiert.

Ebenso liefs sich ein meßbares Doppelsalz von Kaliumjodid mit Kuprojodid nicht herstellen.

### Theoretische Betrachtungen.

Die Arbeit über die Cäsium-Reihe enthielt Beweisgründe, welche uns dazu geführt haben, die Trihalogenide zur Klasse der sogenannten Doppel-Halogenverbindungen zu rechnen. Wir haben dies in der vorliegenden Abhandlung dadurch zum Ausdruck gebracht, dafs wir die für dergleichen Verbindungen gebräuchlichen Formeln benutzten.

Die schon lange bekannte Idee einer „bindenden“ Gruppe zweier Halogenatome als Erklärung der Struktur von Doppel-Halogeniden wurde auch für die Cäsium-Trihalogenverbindungen in Anspruch genommen; da nun die Rubidium- und Kalium-Trihalogenide vollständig analog sind, ist es überflüssig, hier auf ihre Struktur zurückzukommen. Wir glauben jedoch, dafs die Trihalogenverbindungen einiges Licht werfen auf die Konstitution der zweiatomigen „bindenden“ Gruppe. REMSEN<sup>1</sup> sagt: „Ich kann nicht einsehen, dafs wir gegenwärtig Gründe haben, welche den Vorzug des Ausdrucks  $\text{— Cl = Cl —}$  vor der Form  $\text{— Cl — Cl —}$  rechtfertigen.“ Wenn, wie wir annehmen, die Struktur des Rubidiumtrijodides durch die Formel,  $\text{Rb — (JJ) — J}$ , ausgedrückt wird, kann die Struktur der „bindenden“ Gruppe wahrscheinlich nicht  $\text{— J — J —}$  sein; denn in diesem Fall wäre ein einziges zweiwertiges Jod-Atom

<sup>1</sup> *Amer. Chem. Journ.* 11. 312.

### Andere Doppelhalogenide.

Das Doppelsalz,  $\text{CsJ} \cdot \text{AgJ}$ , wurde früher im Zusammenhang mit den Cäsium-Trihalogeniden beschrieben, da es, soweit dies die Messungen seiner Krystalle erlaubten, mit jenen isomorph betrachtet werden mußte. Viele Anstrengungen wurden seither gemacht, bessere Krystalle des Körpers zu bekommen, aber ohne Erfolg. Erfolglos blieben auch die Arbeiten in der Hinsicht, meßbare Krystalle der anderen korrespondierenden Silber-Doppelhalogenide (abgesehen von den Fluoriden) mit Cäsium, Rubidium, Kalium zu erhalten. Zwei oder drei dieser Verbindungen sind bereits beschrieben; wahrscheinlich hätten wir die Existenzfähigkeit der anderen noch fehlenden beweisen können, aber die schlecht krystallisierenden Produkte, welche wir erhielten, boten in obigem Zusammenhang kein Interesse dar und wurden daher nicht analysiert.

Ebenso liefs sich ein meßbares Doppelsalz von Kaliumjodid mit Kuprojodid nicht herstellen.

### Theoretische Betrachtungen.

Die Arbeit über die Cäsium-Reihe enthielt Beweisgründe, welche uns dazu geführt haben, die Trihalogenide zur Klasse der sogenannten Doppel-Halogenverbindungen zu rechnen. Wir haben dies in der vorliegenden Abhandlung dadurch zum Ausdruck gebracht, dafs wir die für dergleichen Verbindungen gebräuchlichen Formeln benutzten.

Die schon lange bekannte Idee einer „bindenden“ Gruppe zweier Halogenatome als Erklärung der Struktur von Doppel-Halogeniden wurde auch für die Cäsium-Trihalogenverbindungen in Anspruch genommen; da nun die Rubidium- und Kalium-Trihalogenide vollständig analog sind, ist es überflüssig, hier auf ihre Struktur zurückzukommen. Wir glauben jedoch, dafs die Trihalogenverbindungen einiges Licht werfen auf die Konstitution der zweiatomigen „bindenden“ Gruppe. REMSEN<sup>1</sup> sagt: „Ich kann nicht einsehen, dafs wir gegenwärtig Gründe haben, welche den Vorzug des Ausdrucks  $\text{— Cl = Cl —}$  vor der Form  $\text{— Cl — Cl —}$  rechtfertigen.“ Wenn, wie wir annehmen, die Struktur des Rubidiumtrijodides durch die Formel,  $\text{Rb — (JJ) — J}$ , ausgedrückt wird, kann die Struktur der „bindenden“ Gruppe wahrscheinlich nicht  $\text{— J — J —}$  sein; denn in diesem Fall wäre ein einziges zweiwertiges Jod-Atom

<sup>1</sup> *Amer. Chem. Journ.* 11. 312.

ebenso gut im stande, das Bindeglied zu spielen, als eine Gruppe von zwei, und wir müßten die Existenz von Di-Jodiden erwarten, worauf, ebensowenig wie auf andere Dihalogenide, keine während der ausführlichen Untersuchung von Alkali-Polyhalogenverbindungen gemachte Erfahrung hinweist. Des weiteren würde die Annahme eines bivalenten Halogen-Atoms ohne Schwierigkeit eine Verknüpfung von vier Halogenen und damit die Existenzberechtigung von Tetrahalogeniden voraussehen lassen, obwohl unsere Untersuchungen lediglich das Vorhandensein von Tri- und Pentahalogenverbindungen<sup>1</sup> darthun. Die doppelte Bindung hat daher von den beiden durch REMSEN aufgestellten Formen mehr Wahrscheinlichkeit für sich, aber wir wollen hinzufügen, daß die These, eine der Bindungen im Moleküle sei stärker oder schwächer als die anderen und verschieden von diesen, gleichfalls die Nichtexistenz der Di- und Tetrahalogenide erklären würde.

Nehmen wir in den Trihalogenverbindungen eine „bindende“ Gruppe von zwei Halogenatomen an, so folgt aus der Betrachtung der Cäsiumtrihalogenide, daß die beständigsten Körper in dieser Gruppe identische Halogene aufweisen, eine Voraussetzung, welche die Untersuchung der Rubidium- und Kalium-Analoga bestätigt hat. Denn, entsprechend dieser Annahme, konnten alle Kaliumverbindungen mit identischen Halogenatomen dargestellt werden, während in den fehlenden Rubidiumhalogeniden die Halogenatome verschieden sind.

*Sheffield Scientific School, März 1892.*

---

<sup>1</sup> Die Pentahalogenide werden in einer später erscheinenden Abhandlung beschrieben werden.

ebenso gut im stande, das Bindeglied zu spielen, als eine Gruppe von zwei, und wir müßten die Existenz von Di-Jodiden erwarten, worauf, ebensowenig wie auf andere Dihalogenide, keine während der ausführlichen Untersuchung von Alkali-Polyhalogenverbindungen gemachte Erfahrung hinweist. Des weiteren würde die Annahme eines bivalenten Halogen-Atoms ohne Schwierigkeit eine Verknüpfung von vier Halogenen und damit die Existenzberechtigung von Tetrahalogeniden voraussehen lassen, obwohl unsere Untersuchungen lediglich das Vorhandensein von Tri- und Pentahalogenverbindungen<sup>1</sup> darthun. Die doppelte Bindung hat daher von den beiden durch REMSEN aufgestellten Formen mehr Wahrscheinlichkeit für sich, aber wir wollen hinzufügen, daß die These, eine der Bindungen im Moleküle sei stärker oder schwächer als die anderen und verschieden von diesen, gleichfalls die Nichtexistenz der Di- und Tetrahalogenide erklären würde.

Nehmen wir in den Trihalogenverbindungen eine „bindende“ Gruppe von zwei Halogenatomen an, so folgt aus der Betrachtung der Cäsiumtrihalogenide, daß die beständigsten Körper in dieser Gruppe identische Halogene aufweisen, eine Voraussetzung, welche die Untersuchung der Rubidium- und Kalium-Analoga bestätigt hat. Denn, entsprechend dieser Annahme, konnten alle Kaliumverbindungen mit identischen Halogenatomen dargestellt werden, während in den fehlenden Rubidiumhalogeniden die Halogenatome verschieden sind.

*Sheffield Scientific School, März 1892.*

---

<sup>1</sup> Die Pentahalogenide werden in einer später erscheinenden Abhandlung beschrieben werden.

## Referate.

### Al gemeine und physikalische Chemie.

**Studium physikalischer und chemischer Erscheinungen unter dem Einflusse sehr niedriger Temperaturen**, von R. PICTET. (*Compt. rend.* 114, 1245—1247.)

Die Wärmeschwingungen, welche den tiefen Temperaturen entsprechen, verhalten sich auch in folgender Beziehung wie die roten Lichtstrahlen des Spektrums: Wie diese leichter, als die anderen Strahlen die Atmosphäre durchdringen, so passieren auch jene alle Körper fast ohne Widerstand, so daß z. B. ein Kältegemisch von  $-110^{\circ}$  fast gleich schnell die Temperatur der Umgebung annimmt, ob es mit einer sehr dünnen oder sehr dicken schlecht leitenden Schicht (Baumwolle, Wolle, Holz) umgeben ist. Daraus leitet sich die Notwendigkeit her, bei allen Experimenten mit sehr tiefen Temperaturen genügend starke Kompressionsmittel zur Verfügung zu haben, um unter normalen Verhältnissen arbeiten zu können.

Ferner wurde folgende interessante Beobachtung gemacht: Chloroform zeigte in einem Probierring in mitten einer Temperatur von  $-120^{\circ}$  (flüssiges  $N_2O$ )  $-68,5^{\circ}$  und begann zu krystallisieren; wurde dasselbe nun einer höheren Temperatur:  $-80^{\circ}$  (Gemisch von flüssiger  $SO_2$  und  $CO_2$ ) ausgesetzt, so verschwanden die Krystalle, das Thermometer sank aber auf  $-80^{\circ}$ . Brachte man das Chloroform dann wieder in das kältere Medium ( $-120^{\circ}$ ) zurück, so stieg die Temperatur sofort wieder auf  $-68,5^{\circ}$ , und die Krystallisation begann von neuem! Eine vorläufige Erklärung dieser abnormen Erscheinung siehe in der Originalarbeit.

*Rich. Meyer.*

**Über die Bestimmung der Dichte verflüssigter Gase und ihrer gesättigten Dämpfe. — Die kritische Temperatur der Kohlensäure**, von E. H. AMAGAT. (*Compt. rend.* 114, 1093—1098.)

Im Original einzusehen.

*Rich. Meyer.*

**Über Lösungen von begrenzter Mischbarkeit**, von HERMANN PFEIFFER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 444—476.) Anschließend an eine Abhandlung von DUCLAUX: Über die Trennung der gemischten Flüssigkeiten (*Ann. Chim. Phys.* V. 7, 264) werden folgende Resultate erhalten:

1. Der Unterschied der Temperaturen der Alkohol-Salzgemische und des Alkohol-Wassergemenges  $T-t$  nimmt mit der Wertigkeit der Salze zu.
2. Diese Temperaturdifferenzen sind den zugeführten Salzmen gen annähernd proportional; doch nimmt der Einfluß mit wachsendem Salzgehalte langsamer ab.
3. Analoge Salze haben gleiche Mischungstemperatur, zeigen also auch gleiche Temperaturdifferenzen.
4. Die Temperaturdifferenz  $T-t$  ist abhängig von den in die einzelnen Schichten übergegangenen Salzmen gen.
5. Organische Salze scheinen denselben Gesetzen zu folgen.
6. Die Temperaturdifferenzen der echten Doppelsalze sind gleich der Summe der Temperaturdifferenzen der einzelnen Salze.

## Referate.

### Al gemeine und physikalische Chemie.

**Studium physikalischer und chemischer Erscheinungen unter dem Einflusse sehr niedriger Temperaturen**, von R. PICTET. (*Compt. rend.* 114, 1245—1247.)

Die Wärmeschwingungen, welche den tiefen Temperaturen entsprechen, verhalten sich auch in folgender Beziehung wie die roten Lichtstrahlen des Spektrums: Wie diese leichter, als die anderen Strahlen die Atmosphäre durchdringen, so passieren auch jene alle Körper fast ohne Widerstand, so daß z. B. ein Kältegemisch von  $-110^{\circ}$  fast gleich schnell die Temperatur der Umgebung annimmt, ob es mit einer sehr dünnen oder sehr dicken schlecht leitenden Schicht (Baumwolle, Wolle, Holz) umgeben ist. Daraus leitet sich die Notwendigkeit her, bei allen Experimenten mit sehr tiefen Temperaturen genügend starke Kompressionsmittel zur Verfügung zu haben, um unter normalen Verhältnissen arbeiten zu können.

Ferner wurde folgende interessante Beobachtung gemacht: Chloroform zeigte in einem Probierring in mitten einer Temperatur von  $-120^{\circ}$  (flüssiges  $N_2O$ )  $-68,5^{\circ}$  und begann zu krystallisieren; wurde dasselbe nun einer höheren Temperatur:  $-80^{\circ}$  (Gemisch von flüssiger  $SO_2$  und  $CO_2$ ) ausgesetzt, so verschwanden die Krystalle, das Thermometer sank aber auf  $-80^{\circ}$ . Brachte man das Chloroform dann wieder in das kältere Medium ( $-120^{\circ}$ ) zurück, so stieg die Temperatur sofort wieder auf  $-68,5^{\circ}$ , und die Krystallisation begann von neuem! Eine vorläufige Erklärung dieser abnormen Erscheinung siehe in der Originalarbeit.

*Rich. Meyer.*

**Über die Bestimmung der Dichte verflüssigter Gase und ihrer gesättigten Dämpfe. — Die kritische Temperatur der Kohlensäure**, von E. H. AMAGAT. (*Compt. rend.* 114, 1093—1098.)

Im Original einzusehen.

*Rich. Meyer.*

**Über Lösungen von begrenzter Mischbarkeit**, von HERMANN PFEIFFER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 444—476.) Anschliessend an eine Abhandlung von DUCLAUX: Über die Trennung der gemischten Flüssigkeiten (*Ann. Chim. Phys.* V. 7, 264) werden folgende Resultate erhalten:

1. Der Unterschied der Temperaturen der Alkohol-Salzgemische und des Alkohol-Wassergemenges  $T-t$  nimmt mit der Wertigkeit der Salze zu.
2. Diese Temperaturdifferenzen sind den zugeführten Salzmengen annähernd proportional; doch nimmt der Einfluss mit wachsendem Salzgehalte langsamer ab.
3. Analoge Salze haben gleiche Mischungstemperatur, zeigen also auch gleiche Temperaturdifferenzen.
4. Die Temperaturdifferenz  $T-t$  ist abhängig von den in die einzelnen Schichten übergegangenen Salzmengen.
5. Organische Salze scheinen denselben Gesetzen zu folgen.
6. Die Temperaturdifferenzen der echten Doppelsalze sind gleich der Summe der Temperaturdifferenzen der einzelnen Salze.

Da ferner der Salzgehalt zweier gleicher Schichten bei analogen Salzen in molekularer Beziehung steht, so läßt sich darauf eine Methode zu Molekulargewichtsbestimmungen gründen, was an verschiedenen Beispielen gezeigt wird.

Hofmann.

**Zur Theorie der Lösungen**, von J. H. VAN'T HOFF (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 477—486.)

Verfasser antwortet auf die von LOTHAR MEYER (*Sitzungsber. kgl. Preuss Akad.* 48, 993) gegen sein Gesetz erhobenen Einwände.

Hofmann.

**Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen, I.**, von ROBERT BEHREND (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 405—416.)

Wenn eine chemische Verbindung in zwei Bestandteile zerfällt und bei derselben Temperatur aus diesen wieder entsteht, so findet bekanntlich Gleichgewicht zwischen den beiden Reaktionen statt, wenn die Bedingung  $Cu = C_1u_1u_2$  erfüllt ist, wo  $u$  die wirksame Menge der Verbindung  $u_1$  und  $u_2$  die wirksamen Mengen der Bestandteile,  $C$  u.  $C_1$  die Geschwindigkeiten des Zerfalls und der Wiederbildung der Verbindung aus den Bestandteilen bedeuten. An verschiedenen Alkylderivaten des Hydroxylamins beweist nun Verfasser die Gültigkeit des obigen Ausdruckes für den Fall, wenn sich ein fester Körper bei der Lösung in zwei Moleküle seiner Bestandteile dissoziiert. Siehe auch: *Ber. Verh. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss.* (1892), 1, 1—14, Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen, I., von R. BEHREND.

Hofmann.

**Über die Dichtigkeiten wässriger Lösungen**, von GEORGES CHARPY. (*Compt. rend.* 114, 539—542.)

Moraht.

**Über die Bestimmung des chemischen Gleichgewichts in Lösungen**, von GEORGES CHARPY. (*Compt. rend.* 114, 665—667.)

Moraht.

**Über einen neuen Fall anormaler Lösung. Gesättigte Lösungen**, von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 114, 1000—1003.)

Verfasser hat schon früher (*Compt. rend.* 104, 686) gefunden, daß Phosphormolybdänsäure und Kiesel-molybdänsäure, die in Äther löslich sind, sich nicht in allen Verhältnissen mit dem Lösungsmittel mischen lassen, und daß die Menge des in die Lösung miteingehenden Äthers von der Temperatur abhängig ist. Jetzt findet er dasselbe für den von SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 75, 1511) dargestellten Bromäther und giebt eine neue Definition für Lösungen, die für alle Fälle passen soll.

Rosenheim.

**Über die physikalischen Eigenschaften der Lösungen einiger Metallchloride**, von S. SKINNER. (*Journ. chem. soc.* [1892], 339—344.)

Verfasser zeigt, daß neben der chemischen auch eine physikalische Analogie zwischen Wasser und Alkohol besteht, insofern beim Lösen verschiedener Metallchloride die Steigerung des Siedepunktes eine einfache Funktion der gelösten Salzmenge ist. Eine Ausnahmestellung nimmt in dieser Beziehung das Quecksilberchlorid ein, dessen Lösungen auch bezüglich ihres elektrischen Leitungswiderstandes von anderen Salzlösungen wesentlich differieren. Damit scheint im Zusammenhang zu stehen die Konstanz des „Verteilungsverhältnisses“ des Salzes zwischen Wasser und Äther, so daß sich dasselbe wie ein Gas in zwei verschiedenen Lösungsmitteln verhält.

Rich. Meyer.

**Untersuchungen über die innere Reibung wässriger Natronsalzlösungen organischer Säuren**, von KARL LAUENSTEIN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 417—434.)

Da ferner der Salzgehalt zweier gleicher Schichten bei analogen Salzen in molekularer Beziehung steht, so läßt sich darauf eine Methode zu Molekulargewichtsbestimmungen gründen, was an verschiedenen Beispielen gezeigt wird.

Hofmann.

**Zur Theorie der Lösungen**, von J. H. VAN'T HOFF (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 477—486.)

Verfasser antwortet auf die von LOTHAR MEYER (*Sitzungsber. kgl. Preuss Akad.* 48, 993) gegen sein Gesetz erhobenen Einwände.

Hofmann.

**Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen, I.**, von ROBERT BEHREND (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 405—416.)

Wenn eine chemische Verbindung in zwei Bestandteile zerfällt und bei derselben Temperatur aus diesen wieder entsteht, so findet bekanntlich Gleichgewicht zwischen den beiden Reaktionen statt, wenn die Bedingung  $Cu = C_1u_1u_2$  erfüllt ist, wo  $u$  die wirksame Menge der Verbindung  $u_1$  und  $u_2$  die wirksamen Mengen der Bestandteile,  $C$  u.  $C_1$  die Geschwindigkeiten des Zerfalls und der Wiederbildung der Verbindung aus den Bestandteilen bedeuten. An verschiedenen Alkylderivaten des Hydroxylamins beweist nun Verfasser die Gültigkeit des obigen Ausdruckes für den Fall, wenn sich ein fester Körper bei der Lösung in zwei Moleküle seiner Bestandteile dissoziiert. Siehe auch: *Ber. Verh. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss.* (1892), 1, 1—14, **Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen, I.**, von R. BEHREND.

Hofmann.

**Über die Dichtigkeiten wässriger Lösungen**, von GEORGES CHARPY. (*Compt. rend.* 114, 539—542.)

Moraht.

**Über die Bestimmung des chemischen Gleichgewichts in Lösungen**, von GEORGES CHARPY. (*Compt. rend.* 114, 665—667.)

Moraht.

**Über einen neuen Fall anormaler Lösung. Gesättigte Lösungen**, von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 114, 1000—1003.)

Verfasser hat schon früher (*Compt. rend.* 104, 686) gefunden, daß Phosphormolybdänsäure und Kiesel-molybdänsäure, die in Äther löslich sind, sich nicht in allen Verhältnissen mit dem Lösungsmittel mischen lassen, und daß die Menge des in die Lösung miteingehenden Äthers von der Temperatur abhängig ist. Jetzt findet er dasselbe für den von SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 75, 1511) dargestellten Bromäther und giebt eine neue Definition für Lösungen, die für alle Fälle passen soll.

Rosenheim.

**Über die physikalischen Eigenschaften der Lösungen einiger Metallchloride**, von S. SKINNER. (*Journ. chem. soc.* [1892], 339—344.)

Verfasser zeigt, daß neben der chemischen auch eine physikalische Analogie zwischen Wasser und Alkohol besteht, insofern beim Lösen verschiedener Metallchloride die Steigerung des Siedepunktes eine einfache Funktion der gelösten Salzmenge ist. Eine Ausnahmestellung nimmt in dieser Beziehung das Quecksilberchlorid ein, dessen Lösungen auch bezüglich ihres elektrischen Leitungswiderstandes von anderen Salzlösungen wesentlich differieren. Damit scheint im Zusammenhang zu stehen die Konstanz des „Verteilungsverhältnisses“ des Salzes zwischen Wasser und Äther, so daß sich dasselbe wie ein Gas in zwei verschiedenen Lösungsmitteln verhält.

Rich. Meyer.

**Untersuchungen über die innere Reibung wässriger Natronsalzlösungen organischer Säuren**, von KARL LAUENSTEIN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 417—434.)

**Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters,** von SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 487—511.) Hofmann.

**Über die Absorptionsspektren einiger Kupfersalze in wässriger Lösung,** von T. EWAN. (*Phil. Mag.* [5], 33, 317.)

Verfasser fand, daß die Absorptionsspektren der Lösungen von Kupferchlorid, -nitrat und -sulfat beim Verdünnen Veränderungen erleiden und diese Veränderungen bei starker Verdünnung fast vollkommene Identität der einzelnen Spektren herbeizuführen streben, wobei zu bemerken ist, daß diese Beobachtungen mit denjenigen anderer Autoren an anderen Metallsalzen im allgemeinen übereinstimmen. Ferner zieht Verfasser aus seinen Versuchen den Schluss: in konzentrierteren Lösungen beteiligen sich der saure, sowie der basische Teil eines Salzes gemeinsam an der Erscheinung der Lichtabsorption, während in verdünnten Lösungen beide unabhängig voneinander wirken, was mit der Hypothese der „elektrolytischen Dissoziation“ in vollem Einklang stehe, im Gegensatz zu der Hypothese der „hydrolytischen Dissoziation“ resp. der Bildung „molekularer Aggregate“, welche die Beobachtungen nicht genügend erklären könnten. (Nach einges. Sonderabdruck.) F. W. Schmidt.

**Über die von BUNSEN aufgestellten Gleichungen, welche die Absorptionskoeffizienten der Gase zu berechnen gestatten,** von F. HENRICH, (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 435—443.)

Die von BUNSEN gefundenen Absorptionskoeffizienten lassen sich aus Gleichungen von der Form  $C = a' + b't + C't^2$  berechnen. Verfasser rügt die Art, wie BUNSEN aus den beobachteten C die Werte der Koeffizienten  $a'$ ,  $b'$  und  $c'$  berechnet, und wählt statt ihrer die in diesem Falle einzig berechnete Methode der kleinsten Quadrate, welche auch natürlich eine weit bessere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung liefert. Hofmann.

**Über die thermoelektrischen Erscheinungen bei der Berührung von zwei Elektrolyten,** von HENRI BAGARD. (*Compt. rend.* 114, 980—982.)

Verfasser zeigt, daß die thermoelektrischen Erscheinungen zwischen zwei Elektrolyten in Lösungen (Zinksulfat und Schwefelsäure, Zinksulfat und Kupfersulfat) ganz dem der meisten Metallkombinationen entsprechen. Rosenheim.

**Über einige Eigenschaften der Metalle und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz,** von W. C. ROBERTS-AUSTEN. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 26, 84—97.)

In einer früheren Arbeit (*Phil. Transact.* 1888, 339) hatte Verfasser gezeigt, daß die Festigkeit und Dehnbarkeit des Goldes durch Legierung mit anderen Metallen von hohem Atomvolum vermindert, durch solche von gleichem oder geringerem Atomvolum vermehrt wird; abweichend hiervon verhielt sich das Aluminium. Im Zusammenhang hiermit und mit den Forschungen von OSMOND über die beiden Molekularformen des Eisens (*Compt. rend.* 110, 346) wurde das Verhalten einer Gold-Aluminiumlegierung beim Schmelzen und Erkalten untersucht. Zur Bestimmung der Versuchstemperatur diente das Pyrometer von LE CHATELIER, dessen Wirkung auf Ermittlung der elektromotorischen Kraft eines Thermoelements (Platin-Platin-Rhodium) mit Hilfe eines Galvanometers beruht, welche durch den Weg gemessen wird, den ein von einem Spiegel reflektierter Lichtstrahl auf einer Millimeterskala zurücklegt. Schon durch geringe Mengen Al

**Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters,** von SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 487—511.) Hofmann.

**Über die Absorptionsspektren einiger Kupfersalze in wässriger Lösung,** von T. EWAN. (*Phil. Mag.* [5], 33, 317.)

Verfasser fand, daß die Absorptionsspektren der Lösungen von Kupferchlorid, -nitrat und -sulfat beim Verdünnen Veränderungen erleiden und diese Veränderungen bei starker Verdünnung fast vollkommene Identität der einzelnen Spektren herbeizuführen streben, wobei zu bemerken ist, daß diese Beobachtungen mit denjenigen anderer Autoren an anderen Metallsalzen im allgemeinen übereinstimmen. Ferner zieht Verfasser aus seinen Versuchen den Schluss: in konzentrierteren Lösungen beteiligen sich der saure, sowie der basische Teil eines Salzes gemeinsam an der Erscheinung der Lichtabsorption, während in verdünnten Lösungen beide unabhängig voneinander wirken, was mit der Hypothese der „elektrolytischen Dissoziation“ in vollem Einklang stehe, im Gegensatz zu der Hypothese der „hydrolytischen Dissoziation“ resp. der Bildung „molekularer Aggregate“, welche die Beobachtungen nicht genügend erklären könnten. (Nach einges. Sonderabdruck.) F. W. Schmidt.

**Über die von BUNSEN aufgestellten Gleichungen, welche die Absorptionskoeffizienten der Gase zu berechnen gestatten,** von F. HENRICH, (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 435—443.)

Die von BUNSEN gefundenen Absorptionskoeffizienten lassen sich aus Gleichungen von der Form  $C = a' + b't + C't^2$  berechnen. Verfasser rügt die Art, wie BUNSEN aus den beobachteten C die Werte der Koeffizienten  $a'$ ,  $b'$  und  $c'$  berechnet, und wählt statt ihrer die in diesem Falle einzig berechnete Methode der kleinsten Quadrate, welche auch natürlich eine weit bessere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung liefert. Hofmann.

**Über die thermoelektrischen Erscheinungen bei der Berührung von zwei Elektrolyten,** von HENRI BAGARD. (*Compt. rend.* 114, 980—982.)

Verfasser zeigt, daß die thermoelektrischen Erscheinungen zwischen zwei Elektrolyten in Lösungen (Zinksulfat und Schwefelsäure, Zinksulfat und Kupfersulfat) ganz dem der meisten Metallkombinationen entsprechen. Rosenheim.

**Über einige Eigenschaften der Metalle und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz,** von W. C. ROBERTS-AUSTEN. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 26, 84—97.)

In einer früheren Arbeit (*Phil. Transact.* 1888, 339) hatte Verfasser gezeigt, daß die Festigkeit und Dehnbarkeit des Goldes durch Legierung mit anderen Metallen von hohem Atomvolum vermindert, durch solche von gleichem oder geringerem Atomvolum vermehrt wird; abweichend hiervon verhielt sich das Aluminium. Im Zusammenhang hiermit und mit den Forschungen von OSMOND über die beiden Molekularformen des Eisens (*Compt. rend.* 110, 346) wurde das Verhalten einer Gold-Aluminiumlegierung beim Schmelzen und Erkalten untersucht. Zur Bestimmung der Versuchstemperatur diente das Pyrometer von LE CHATELIER, dessen Wirkung auf Ermittlung der elektromotorischen Kraft eines Thermoelements (Platin-Platin-Rhodium) mit Hilfe eines Galvanometers beruht, welche durch den Weg gemessen wird, den ein von einem Spiegel reflektierter Lichtstrahl auf einer Millimeterskala zurücklegt. Schon durch geringe Mengen Al

(0,47%) wird der Erstarrungspunkt des Goldes stark herabgedrückt. Nach RAOULS Gesetz über die Molekulardepression von Lösungen ist die theoretische Depression (1 Atom Al auf 100 Atome Au) 10,6°; gefunden im Mittel 5°. Daß diesem Verhalten eine kompliziertere Molekularwirkung zu Grunde liegt, welche nicht vergleichbar ist mit der Einwirkung von Al auf Eisen, beweist auch die starke Wärmeabgabe, welche bei der Vereinigung von geschmolzenem Gold mit Aluminium konstatiert wurde. Silber hat dasselbe Atomvolum, wie Gold und übt keinen Einfluß auf Festigkeit und Erstarrungsprozeß desselben aus. Si mit demselben Atomvolum wie Al verhält sich nach HATFIELD gegen Eisen ebenso wie jenes.

Die latente Schmelzwärme des Goldes  $\lambda$  wurde durch den Versuch zu 16,3 ermittelt.  
*Rich. Meyer.*

### Anorganische Chemie.

**Über ein atomistisches Farben-Kreuz**, von W. ACKROYD. (*Chem. News.* 65, 205.)

Die Elemente, welche gefärbte Verbindungen geben, werden in Form eines Kreuzes zusammengestellt.  
*F. W. Schmidt.*

**Photochemische Notizen**, von PAUL ASKENASY und VICTOR MEYER. (*Lieb. Ann.* 269, 72—73.)

Verfasser konnten selbst durch sehr intensive Belichtung unmittelbar unter der Entzündungstemperatur feuchtes Knallgas nicht zur Entflammung bringen. Ebensowenig verbanden sich Chlor und Wasserstoff, wenn beide nach intensiver und andauernder Insolation im Dunkeln zusammengebracht wurden.

*Hofmann.*

**Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Gasgemischen**, von PAUL ASKENASY und VICTOR MEYER. (*Lieb. Ann.* 269, 49—72.)

Das Ergebnis der sehr sorgfältigen Untersuchung läßt sich dahin zusammenfassen, daß irgend eine Gesetzmäßigkeit in dem zeitlichen Verlaufe der Wasserbildung aus Knallgas nicht zu beobachten war, gleichgültig, ob die Glaskugeln, in welchen die Reaktion vorgenommen wurde, auf ihrer Innenseite glatt, geätzt oder versilbert waren.

*Hofmann.*

**Zur Darstellung des Stickoxydes**, von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 88—92.)

Verfasser erhält reinstes Stickoxyd in regelmäßiger Entwicklung, indem er einen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen, Hahntrichter und Gasentbindungsrohr mit reiner Schwefelsäure beschickt, der ungefähr 2% Natriumnitrat zugesetzt wird, und durch den Hahntrichter so viel Quecksilber zuführt, daß der Boden des Kolbens gerade bedeckt ist. Die Schnelligkeit des Gasstromes hängt von der Größe der Quecksilberoberfläche ab. Spuren von Salpetrigsäureanhydrid werden mit Hilfe eines Kaliröhrchens aus dem Gasstrome entfernt. Die Reinheit des Gases wurde nach Überleiten über eine glühende, vorher gewogene Kupferspirale einerseits aus der Gewichtszunahme des zu Kupferoxydul oxydierten Kupfers, andererseits aus dem Volumen des entstandenen Stickstoffes nachgewiesen. (Nach einges. Separatabdruck.)

*Rosenheim.*

**Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur**, von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 93—100.)

Eine völlige Zersetzung des Stickoxydes gelingt erst bei einer Temperatur,

(0,47%) wird der Erstarrungspunkt des Goldes stark herabgedrückt. Nach RAOULS Gesetz über die Molekulardepression von Lösungen ist die theoretische Depression (1 Atom Al auf 100 Atome Au)  $10,6^{\circ}$ ; gefunden im Mittel  $5^{\circ}$ . Daß diesem Verhalten eine kompliziertere Molekularwirkung zu Grunde liegt, welche nicht vergleichbar ist mit der Einwirkung von Al auf Eisen, beweist auch die starke Wärmeabgabe, welche bei der Vereinigung von geschmolzenem Gold mit Aluminium konstatiert wurde. Silber hat dasselbe Atomvolum, wie Gold und übt keinen Einfluß auf Festigkeit und Erstarrungsprozeß desselben aus. Si mit demselben Atomvolum wie Al verhält sich nach HATTFIELD gegen Eisen ebenso wie jenes.

Die latente Schmelzwärme des Goldes  $\lambda$  wurde durch den Versuch zu  $16,3$  ermittelt.  
*Rich. Meyer.*

### Anorganische Chemie.

**Über ein atomistisches Farben-Kreuz**, von W. ACKROYD. (*Chem. News.* 65, 205.)

Die Elemente, welche gefärbte Verbindungen geben, werden in Form eines Kreuzes zusammengestellt.  
*F. W. Schmidt.*

**Photochemische Notizen**, von PAUL ASKENASY und VICTOR MEYER. (*Lieb. Ann.* 269, 72—73.)

Verfasser konnten selbst durch sehr intensive Belichtung unmittelbar unter der Entzündungstemperatur feuchtes Knallgas nicht zur Entflammung bringen. Ebensowenig verbanden sich Chlor und Wasserstoff, wenn beide nach intensiver und andauernder Insolation im Dunkeln zusammengebracht wurden.

*Hofmann.*

**Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Gasgemischen**, von PAUL ASKENASY und VICTOR MEYER. (*Lieb. Ann.* 269, 49—72.)

Das Ergebnis der sehr sorgfältigen Untersuchung läßt sich dahin zusammenfassen, daß irgend eine Gesetzmäßigkeit in dem zeitlichen Verlaufe der Wasserbildung aus Knallgas nicht zu beobachten war, gleichgültig, ob die Glaskugeln, in welchen die Reaktion vorgenommen wurde, auf ihrer Innenseite glatt, geätzt oder versilbert waren.

*Hofmann.*

**Zur Darstellung des Stickoxydes**, von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 88—92.)

Verfasser erhält reinstes Stickoxyd in regelmäßiger Entwicklung, indem er einen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen, Hahntrichter und Gasentbindungsrohr mit reiner Schwefelsäure beschickt, der ungefähr 2% Natriumnitrat zugesetzt wird, und durch den Hahntrichter so viel Quecksilber zuführt, daß der Boden des Kolbens gerade bedeckt ist. Die Schnelligkeit des Gasstromes hängt von der Größe der Quecksilberoberfläche ab. Spuren von Salpetrigsäureanhydrid werden mit Hilfe eines Kaliröhrchens aus dem Gasstrome entfernt. Die Reinheit des Gases wurde nach Überleiten über eine glühende, vorher gewogene Kupferspirale einerseits aus der Gewichtszunahme des zu Kupferoxydul oxydierten Kupfers, andererseits aus dem Volumen des entstandenen Stickstoffes nachgewiesen. (Nach einges. Separatabdruck.)

*Rosenheim.*

**Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur**, von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 93—100.)

Eine völlige Zersetzung des Stickoxydes gelingt erst bei einer Temperatur,

die dem Schmelzpunkte des Platins nahe liegt; sie liefs sich weder beim Durchleiten des Gases durch glühende Porzellan- und Platinröhren, noch beim Überleiten über glühendes Silber bewerkstelligen. Der letztere Umstand läfst die Anwendung der von CALBERLA empfohlenen Silberspirale (*Journ. pr. Chem.* 104, 232) an Stelle der Kupferspirale bei Elementaranalysen wenig ratsam erscheinen. — Als Verfasser das Stickoxyd stundenlang mit einer durch den galvanischen Strom weifsglühend gemachten Platinspirale in Berührung brachte, trat vollständige Zersetzung ein, doch verhinderte eine jedesmal auftretende Zerstäubung des Platins, das in fein verteiltem Zustande einen Teil des Gases absorbiert, eine Analyse des Gases auf diesem Wege. Im Gegensatz zu WINKLER (*Anleitung zur Untersuchung der Industriegase* II, 427) findet Verfasser, dafs eine glühende Palladiumspirale das Stickoxyd nicht zersetzt. (Nach einges. Separatabdruck).

Rosenheim.

**Über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd.** Notiz zur Lehre von der chemischen Induktion, von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 101—104.)

Stickoxyd wurde in einem Rohr mit Phosphorsäureanhydrid oder wasserfreiem Ätzkali eingeschmolzen, und dieses in ein ebenso mit Sauerstoff und der wasserentziehenden Substanz beschicktes gröfseres Rohr eingeschlossen. Nachdem der Apparat 8 Stunden im Schiefsofen auf 125° erhitzt war, so dafs sicher alle Feuchtigkeit ausgetrieben war und dann noch vier Tage sich selbst überlassen war, wurde durch Schütteln die Spitze des inneren Rohres abgebrochen; sofort trat Bräunung ein. Diese Erscheinung soll der Behauptung TRAUBES: „Kein Körper vermag sich in trockenem Zustande direkt mit Sauerstoff zu verbinden“ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1881) widersprechen. (Nach einges. Separatabdruck.)

Rosenheim.

**Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd,** von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. der Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 105—111.)

Die lange Dauer der schon von GUY-LUSSAC beobachteten Einwirkung von Kalilauge auf Stickoxyd unter Bildung von Stickoxydul, Stickstoff und Kaliumnitrat veranlafste Verfasser, Versuche anzustellen, ob festes Ätzkali bei erhöhter Temperatur schneller reagiert, und ob die Reaktionsprodukte einer bestimmten Reaktionsgleichung entsprechen. Wurde wasserfreies Ätzkali in das mit Stickoxyd gefüllte Eudiometerrohr eines HOFMANNschen Apparates eingeführt und durch Amylalkoholdämpfe eine Temperatur von 125° erzeugt, so trat eine Kontraktion von 75.8—78.1% ein, die schon nach zwei Stunden nicht mehr zunahm. Die Umsetzung verläuft wahrscheinlich nebeneinander nach zwei Gleichungen:

1.  $4\text{NO} + 2\text{KOH} = \text{N}_2\text{O} + 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Kontraktion 75%)
2.  $3\text{NO} + 2\text{KOH} = \text{N} + 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Kontraktion 83.3%).

Daher die schwankenden Resultate bei gleichartigen Versuchen.

(Nach einges. Separatabdruck.)

Rosenheim.

**Zur Darstellung des Stickoxydes,** von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 73—77.)

**Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur,** von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 78—85.)

die dem Schmelzpunkte des Platins nahe liegt; sie liefs sich weder beim Durchleiten des Gases durch glühende Porzellan- und Platinröhren, noch beim Überleiten über glühendes Silber bewerkstelligen. Der letztere Umstand läfst die Anwendung der von CALBERLA empfohlenen Silberspirale (*Journ. pr. Chem.* 104, 232) an Stelle der Kupferspirale bei Elementaranalysen wenig ratsam erscheinen. — Als Verfasser das Stickoxyd stundenlang mit einer durch den galvanischen Strom weifsglühend gemachten Platinspirale in Berührung brachte, trat vollständige Zersetzung ein, doch verhinderte eine jedesmal auftretende Zerstäubung des Platins, das in fein verteiltem Zustande einen Teil des Gases absorbiert, eine Analyse des Gases auf diesem Wege. Im Gegensatz zu WINKLER (*Anleitung zur Untersuchung der Industriegase* II, 427) findet Verfasser, dafs eine glühende Palladiumspirale das Stickoxyd nicht zersetzt. (Nach einges. Separatabdruck).

Rosenheim.

**Über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd.** Notiz zur Lehre von der chemischen Induktion, von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 101—104.)

Stickoxyd wurde in einem Rohr mit Phosphorsäureanhydrid oder wasserfreiem Ätzkali eingeschmolzen, und dieses in ein ebenso mit Sauerstoff und der wasserentziehenden Substanz beschicktes gröfseres Rohr eingeschlossen. Nachdem der Apparat 8 Stunden im Schiefsofen auf 125° erhitzt war, so dafs sicher alle Feuchtigkeit ausgetrieben war und dann noch vier Tage sich selbst überlassen war, wurde durch Schütteln die Spitze des inneren Rohres abgebrochen; sofort trat Bräunung ein. Diese Erscheinung soll der Behauptung TRAUBES: „Kein Körper vermag sich in trockenem Zustande direkt mit Sauerstoff zu verbinden“ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1881) widersprechen. (Nach einges. Separatabdruck.)

Rosenheim.

**Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd,** von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. der Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 105—111.)

Die lange Dauer der schon von GUY-LUSSAC beobachteten Einwirkung von Kalilauge auf Stickoxyd unter Bildung von Stickoxydul, Stickstoff und Kaliumnitrat veranlafste Verfasser, Versuche anzustellen, ob festes Ätzkali bei erhöhter Temperatur schneller reagiert, und ob die Reaktionsprodukte einer bestimmten Reaktionsgleichung entsprechen. Wurde wasserfreies Ätzkali in das mit Stickoxyd gefüllte Eudiometerrohr eines HOFMANNschen Apparates eingeführt und durch Amylalkoholdämpfe eine Temperatur von 125° erzeugt, so trat eine Kontraktion von 75.8—78.1% ein, die schon nach zwei Stunden nicht mehr zunahm. Die Umsetzung verläuft wahrscheinlich nebeneinander nach zwei Gleichungen:

1.  $4\text{NO} + 2\text{KOH} = \text{N}_2\text{O} + 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Kontraktion 75%)
2.  $3\text{NO} + 2\text{KOH} = \text{N} + 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Kontraktion 83.3%).

Daher die schwankenden Resultate bei gleichartigen Versuchen.

(Nach einges. Separatabdruck.)

Rosenheim.

**Zur Darstellung des Stickoxydes,** von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 73—77.)

**Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur,** von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 78—85.)

**Über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd; Notiz zur Lehre von der chemischen Induktion,** von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 86—89.)

**Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd,** von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 90—96.)

Näheres in den vorhergehenden Referaten.

Moraht.

**Über den Einfluss der Untersalpetersäure auf das Volumgewicht der Salpetersäure,** von G. LUNGE und L. MARCHLEWSKI. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 330—331.)

Verfasser kommen im Anschlusse an ihre frühere Arbeit (vergl. *diese Zeitschr.* 260) zu dem Schlusse, dass ein allgemeines Gesetz für die Beeinflussung des Volumgewichtes der Salpetersäure durch einen Gehalt an  $N_2O_4$  bzw.  $HNO_3$  sich nicht aufstellen lasse, und dass der wirkliche Gehalt einer Säure an Salpetersäure nur ermittelt werden könne durch alkalimetrische Titration der Gesamtsäure und Abzug des durch Permanganat titrierten Gehaltes an Untersalpetersäure.

Vergl. auch *diese Zeitschr.* 1, 368—387.

Rosenheim.

**Über den aus Schwefeldampf erhaltenen weichen Schwefel,** von J. GAL. (*Compt. rend.* 114, 1183—1184.)

Kondensiert man Schwefeldämpfe an der Oberfläche von kaltem Wasser, Salpetersäure, Salzsäure oder Soda, so erhält man weichen Schwefel in dünnen, gelben Blättchen, welche ein Gemisch von löslichem und unlöslichem Schwefel darstellen; letzterer steht seinen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen dem unlöslichen Schwefel, welchen der gewöhnliche plastische Schwefel liefert, und den Schwefelblumen. Die Menge desselben wächst mit der angewandten Temperatur.

Rich. Meyer.

**Zur Kenntniss der Überschwefelsäure und ihrer Salze,** von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 114, 875—883.)

Verfasser benutzt zur Darstellung des überschwefelsauren Kalis und Ammoniums den schon zur Gewinnung der freien Säure angewendeten Apparat (*Ann. Chim. Phys.* [5], 21, 182): Ein poröses Thongefäß ist in einem weiteren Glasgefäße angeordnet, und beide werden durch kaltes Wasser unausgesetzt gekühlt. In die Thonzelle wird eine möglichst konzentrierte Lösung von Kaliumsulfat oder Ammoniumsulfat in Schwefelsäure 1:6 eingefüllt, in das äußere Gefäß nur verdünnte Schwefelsäure gebracht. Wird darauf in die Sulfatlösung der positive Pol (um größere Stromdichte zu erhalten, am besten aus einem einfachen starken Platindraht bestehend) einer Batterie von 3 Ampère Stromstärke eingeführt, während in Schwefelsäure als negativer Pol ein Platinblech eintaucht, so erhält man in 15 bis 20 Stunden eine reichliche Ausbeute der schön krystallisierten Salze, die in trockenem Zustande sehr beständig sind. — Verfasser gewinnt aus dem Ammoniumsalze durch vorsichtige Umsetzung mit Ätzbaryt im Vakuum ein krystallisiertes Barytsalz, das viel weniger beständig wie die Alkalisalze ist und im Gegensatz zu denselben Krystallwasser enthält. Weiterhin stellt Verfasser die thermochemischen Konstanten der freien Säure und der Salze fest (Lösungswärme, Neutralisationswärme, Bildungswärme) und findet nach zahlreichen Versuchen, die im Original einzusehen sind, dass die Körper streng den Hauptgesetzen der Thermochemie folgen.

Rosenheim.

**Über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd; Notiz zur Lehre von der chemischen Induktion,** von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 86—89.)

**Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd,** von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 90—96.)

Näheres in den vorhergehenden Referaten.

Moraht.

**Über den Einfluss der Untersalpetersäure auf das Volumgewicht der Salpetersäure,** von G. LUNGE und L. MARCHLEWSKI. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 330—331.)

Verfasser kommen im Anschlusse an ihre frühere Arbeit (vergl. *diese Zeitschr.* 260) zu dem Schlusse, daß ein allgemeines Gesetz für die Beeinflussung des Volumgewichtes der Salpetersäure durch einen Gehalt an  $N_2O_4$  bzw.  $HNO_3$  sich nicht aufstellen lasse, und daß der wirkliche Gehalt einer Säure an Salpetersäure nur ermittelt werden könne durch alkalimetrische Titration der Gesamtsäure und Abzug des durch Permanganat titrierten Gehaltes an Untersalpetersäure.

Vergl. auch *diese Zeitschr.* 1, 368—387.

Rosenheim.

**Über den aus Schwefeldampf erhaltenen weichen Schwefel,** von J. GAL. (*Compt. rend.* 114, 1183—1184.)

Kondensiert man Schwefeldämpfe an der Oberfläche von kaltem Wasser, Salpetersäure, Salzsäure oder Soda, so erhält man weichen Schwefel in dünnen, gelben Blättchen, welche ein Gemisch von löslichem und unlöslichem Schwefel darstellen; letzterer steht seinen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen dem unlöslichen Schwefel, welchen der gewöhnliche plastische Schwefel liefert, und den Schwefelblumen. Die Menge desselben wächst mit der angewandten Temperatur.

Rich. Meyer.

**Zur Kenntniss der Überschwefelsäure und ihrer Salze,** von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 114, 875—883.)

Verfasser benutzt zur Darstellung des überschwefelsauren Kalis und Ammoniums den schon zur Gewinnung der freien Säure angewendeten Apparat (*Ann. Chim. Phys.* [5], 21, 182): Ein poröses Thongefäß ist in einem weiteren Glasgefäße angeordnet, und beide werden durch kaltes Wasser unausgesetzt gekühlt. In die Thonzelle wird eine möglichst konzentrierte Lösung von Kaliumsulfat oder Ammoniumsulfat in Schwefelsäure 1:6 eingefüllt, in das äußere Gefäß nur verdünnte Schwefelsäure gebracht. Wird darauf in die Sulfatlösung der positive Pol (um größere Stromdichte zu erhalten, am besten aus einem einfachen starken Platindraht bestehend) einer Batterie von 3 Ampère Stromstärke eingeführt, während in Schwefelsäure als negativer Pol ein Platinblech eintaucht, so erhält man in 15 bis 20 Stunden eine reichliche Ausbeute der schön krystallisierten Salze, die in trockenem Zustande sehr beständig sind. — Verfasser gewinnt aus dem Ammoniumsalze durch vorsichtige Umsetzung mit Ätzbaryt im Vakuum ein krystallisiertes Barytsalz, das viel weniger beständig wie die Alkalisalze ist und im Gegensatz zu denselben Krystallwasser enthält. Weiterhin stellt Verfasser die thermochemischen Konstanten der freien Säure und der Salze fest (Lösungswärme, Neutralisationswärme, Bildungswärme) und findet nach zahlreichen Versuchen, die im Original einzusehen sind, daß die Körper streng den Hauptgesetzen der Thermochemie folgen.

Rosenheim.

**Über die Haltbarkeit der Schwefelwasserstofflösungen,** von SALAZAR und NEWMANN. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 334—336.)

Danach sind die Lösungen von  $\text{SH}_2$  beständiger, wenn sie der Einwirkung einer geringeren Menge Luft ausgesetzt sind; zudem ist es von großem Vorteil, als Lösungsmittel die LEPAGESCHE Glycerin-Wassermischung zu verwenden; endlich geht die Oxydation des gelösten  $\text{SH}_2$  im Lichte rascher vor sich als in der Dunkelheit.

Hofmann.

**Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphorsäure,** von G. TAMMANN. (*Journ. pr. Chem.* [1892], 417—474.)

Zur Aufklärung der zahlreichen Isomeren der Metaphosphorsäurereihe wurde das ganze Gebiet einer systematischen Durcharbeitung unterworfen. (Vgl. *Zeitschr. physik. Chem.* [1890], 126.) Es werden behandelt: 1. die Di- und Trimetaphosphate, deren bisher angewandte Formeln zu vertauschen sind; 2. die glasige Metaphosphorsäure, welche zwei isomere Säuren enthält, die sich durch Löslichkeit und Beständigkeit ihrer Alkalisalze voneinander unterscheiden. Dieselben sind auch in dem zerflossenen Phosphorsäureanhydrid enthalten. Die krystallisierten Alkalisalze der  $\beta$ -Säure setzen sich mit Kupferlösungen zu Pyrophosphaten um. Die unbeständigere  $\alpha$ -Säure ist wahrscheinlich eine Hexametaphosphorsäure; 3. das Natriumhexametaphosphat GRAHAMs, welches ein Gemisch verschiedener Hexametaphosphate darstellt; 4. isomere Hexametaphosphate aus den unlöslichen K-, Pb- und Li-Metaphosphaten; 5. das unlösliche Ammoniummetaphosphat und die aus diesem gewonnenen Dekam- und Pentametaphosphate nebst zwei Reihen von löslichen Metaphosphaten unbekannter Konstitution; 6. zwei unlösliche Natriummetaphosphate; 7. Okta- und Tetraidekametaphosphate.

Rich. Meyer.

**Über die Zersetzung des Phosphorpentachlorid-Ammoniaks durch die Wärme, das Stickstoffphosphorchlorür und das Phospham,** von A. BESSOW. (*Compt. rend.* 114, 1264—1267.)

Die Ergebnisse sind kurz folgende: Das Phosphorchloramid:  $\text{PCl}_3(\text{NH}_2)_2$  von GERHARDTS existiert nicht; das erste Produkt der Zersetzung des Phosphorpentachlorid-Ammoniaks:  $\text{PCl}_5 \cdot 8\text{NH}_3$  ist das Stickstoffphosphorchlorür:  $\text{PCl}_2\text{N}$ . Das Phospham  $\text{PN}_2\text{H}$  existiert zwar, wird aber unter den von GERHARDT bezeichneten Bedingungen nicht erhalten, da es sich bei der von ihm angewandten Temperatur schon teilweise zersetzt; der Stickstoffphosphor  $\text{PN}_2$  von LIEBIG scheint nicht als Endprodukt der Reaktion zu resultieren.

Rich. Meyer.

**Untersuchungen über Doppel-Halogensalze,** von J. A. REMSEN. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 81—89.)

Das früher aufgestellte Gesetz (*Amer. Chem. Journ.* 11, 201): „Wenn sich ein Halogensalz irgend eines Elementes mit einem Alkali-halogensalz zu einem Doppelsalz verbindet, so ist die Anzahl Moleküle des Alkalisalzes, welche von einem Molekül des anderen Halogenides aufgenommen wird, niemals größer und im allgemeinen geringer, als die Anzahl der Halogenatome, welche das letztere enthält,“ wird gegen einige Einwände von OSTWALD und RAMSAY aufrecht erhalten, und die wenigen Ausnahmen (3 oder 4 unter 400 Doppelsalzen) unter Annahme der dreiwertigen Gruppe  $\text{>Cl}_3 = -\text{Cl}$  erklärt. Die im folgenden referierten, unter REMSENS Leitung ausgeführten Arbeiten bestätigen obiges Gesetz.

Moraht.

**Über die Haltbarkeit der Schwefelwasserstofflösungen,** von SALAZAR und NEWMANN. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 334—336.)

Danach sind die Lösungen von  $\text{SH}_2$  beständiger, wenn sie der Einwirkung einer geringeren Menge Luft ausgesetzt sind; zudem ist es von großem Vorteil, als Lösungsmittel die LEPAGESCHE Glycerin-Wassermischung zu verwenden; endlich geht die Oxydation des gelösten  $\text{SH}_2$  im Lichte rascher vor sich als in der Dunkelheit.

Hofmann.

**Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphorsäure,** von G. TAMMANN. (*Journ. pr. Chem.* [1892], 417—474.)

Zur Aufklärung der zahlreichen Isomeren der Metaphosphorsäurereihe wurde das ganze Gebiet einer systematischen Durcharbeitung unterworfen. (Vgl. *Zeitschr. physik. Chem.* [1890], 126.) Es werden behandelt: 1. die Di- und Trimetaphosphate, deren bisher angewandte Formeln zu vertauschen sind; 2. die glasige Metaphosphorsäure, welche zwei isomere Säuren enthält, die sich durch Löslichkeit und Beständigkeit ihrer Alkalisalze voneinander unterscheiden. Dieselben sind auch in dem zerflossenen Phosphorsäureanhydrid enthalten. Die krystallisierten Alkalisalze der  $\beta$ -Säure setzen sich mit Kupferlösungen zu Pyrophosphaten um. Die unbeständigere  $\alpha$ -Säure ist wahrscheinlich eine Hexametaphosphorsäure; 3. das Natriumhexametaphosphat GRAHAMs, welches ein Gemisch verschiedener Hexametaphosphate darstellt; 4. isomere Hexametaphosphate aus den unlöslichen K-, Pb- und Li-Metaphosphaten; 5. das unlösliche Ammoniummetaphosphat und die aus diesem gewonnenen Dekam- und Pentametaphosphate nebst zwei Reihen von löslichen Metaphosphaten unbekannter Konstitution; 6. zwei unlösliche Natriummetaphosphate; 7. Okta- und Tetraidekametaphosphate.

Rich. Meyer.

**Über die Zersetzung des Phosphorpentachlorid-Ammoniaks durch die Wärme, das Stickstoffphosphorchlorür und das Phospham,** von A. BESSOW. (*Compt. rend.* 114, 1264—1267.)

Die Ergebnisse sind kurz folgende: Das Phosphorchloramid:  $\text{PCl}_3(\text{NH}_2)_2$  von GERHARDT existiert nicht; das erste Produkt der Zersetzung des Phosphorpentachlorid-Ammoniaks:  $\text{PCl}_5 \cdot 8\text{NH}_3$  ist das Stickstoffphosphorchlorür:  $\text{PCl}_2\text{N}$ . Das Phospham  $\text{PN}_2\text{H}$  existiert zwar, wird aber unter den von GERHARDT bezeichneten Bedingungen nicht erhalten, da es sich bei der von ihm angewandten Temperatur schon teilweise zersetzt; der Stickstoffphosphor  $\text{PN}_2$  von LIEBIG scheint nicht als Endprodukt der Reaktion zu resultieren.

Rich. Meyer.

**Untersuchungen über Doppel-Halogensalze,** von J. A. REMSEN. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 81—89.)

Das früher aufgestellte Gesetz (*Amer. Chem. Journ.* 11, 201): „Wenn sich ein Halogensalz irgend eines Elementes mit einem Alkali-halogensalz zu einem Doppelsalz verbindet, so ist die Anzahl Moleküle des Alkalisalzes, welche von einem Molekül des anderen Halogenides aufgenommen wird, niemals größer und im allgemeinen geringer, als die Anzahl der Halogenatome, welche das letztere enthält,“ wird gegen einige Einwände von OSTWALD und RAMSAY aufrecht erhalten, und die wenigen Ausnahmen (3 oder 4 unter 400 Doppelsalzen) unter Annahme der dreiwertigen Gruppe  $\text{>Cl}_3 = -\text{Cl}$  erklärt. Die im folgenden referierten, unter REMSENS Leitung ausgeführten Arbeiten bestätigen obiges Gesetz.

Moraht.

**Über die Doppelhalogenide des Zinns,** von GEORGE M. RICHARDSON. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 89—107.)

Als Resultat der Arbeit ergibt sich, daß Zinnchlorür und -bromür zwei Salzklassen mit Kalium- und Ammonium-Chlorid und -Bromid bilden, von denen die eine 1 Molekül des Alkalihalogenids, die andere 2 enthält. Bei den Chloriden liegt grofse Neigung zur Bildung des Salzes mit 2 Molekülen Alkalichlorid vor, namentlich beim Ammondoppelchlorid. Bei den Bromiden bildet sich leichter das Salz mit einem Alkalibromid; von den Salzen mit 2 Molekülen Alkalibromid entsteht das Ammonsalz leichter als das Kaliumsalz. Die Salze mit Lithium und Natrium sind, wenn sie überhaupt gebildet werden, so löslich, daß sie nicht krystallisiert erhalten werden können.

Moraht.

**Über die Doppelhalogenide des Bleis,** von CHARLES H. HERTY. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 107—126.)

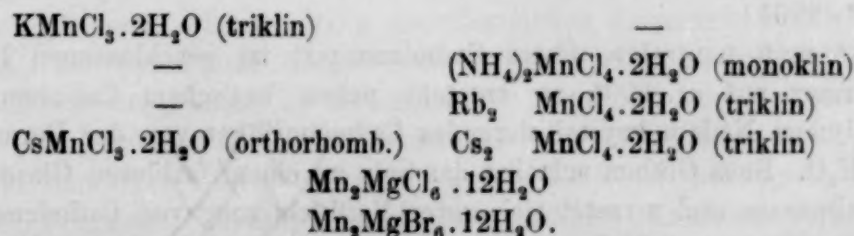
Die eingehende Untersuchung über Bleidoppelhalogenide ergibt:

1. Von den fünf von BOULLAY, DITTE und BERTHELOT beschriebenen Doppelsalzen von Jodblei und Jodkalium existiert nur das Salz  $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
2. Das gut krystallisierte Bromkaliumdoppelsalz hat die Zusammensetzung  $\text{KPb} \cdot \text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
3. Das Chlorkaliumdoppelsalz läfst sich ebenfalls in guten Krystallen darstellen und hat die Formel  $\text{KPbCl}_3$ .
4. Die Menge des in Alkalihalogen löslichen Bleihalogens wächst mit dem Atomgewicht des Halogens.
5. Die entsprechenden Natriumsalze sind weit schwieriger darzustellen, wenn sie überhaupt existieren.
6. Alle diese Salze sind durch Wasser zersetzlich, und um sie in Lösung zu haben, mufs ein geringer, je nach dem Atomgewicht des vorliegenden Halogens wechselnder Überschufs an Alkalisalz vorhanden sein.
7. Die Menge des Krystallwassers sinkt mit dem Atomgewicht des Halogens:  $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KPbCl}_3$ .

Moraht.

**Über einige Doppelhalogenide des Mangans,** von CHARLES E. SAUNDERS. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 127—152.)

Es gelang, folgende Doppelsalze von Mangan- und Alkali-Halogenid darzustellen:



Trotz der chemischen Analogie sind die Kalium- und Cäsiumdoppelsalze wegen der krystallographischen Verschiedenheit wenig miteinander verwandt.

Moraht.

**Über einige Doppelhalogenide des Antimons,** von CHARLES E. SAUNDERS. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 152—164.)

Es wurde die Darstellung einiger Doppelsalze von Antimonchlorid mit Cäsium- und Rubidiumchlorid erreicht, und zwar von

**Über die Doppelhalogenide des Zinns,** von GEORGE M. RICHARDSON. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 89—107.)

Als Resultat der Arbeit ergibt sich, daß Zinnchlorür und -bromür zwei Salzklassen mit Kalium- und Ammonium-Chlorid und -Bromid bilden, von denen die eine 1 Molekül des Alkalihalogenids, die andere 2 enthält. Bei den Chloriden liegt grofse Neigung zur Bildung des Salzes mit 2 Molekülen Alkalichlorid vor, namentlich beim Ammondoppelchlorid. Bei den Bromiden bildet sich leichter das Salz mit einem Alkalibromid; von den Salzen mit 2 Molekülen Alkalibromid entsteht das Ammonsalz leichter als das Kaliumsalz. Die Salze mit Lithium und Natrium sind, wenn sie überhaupt gebildet werden, so löslich, daß sie nicht krystallisiert erhalten werden können.

Moraht.

**Über die Doppelhalogenide des Bleis,** von CHARLES H. HERTY. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 107—126.)

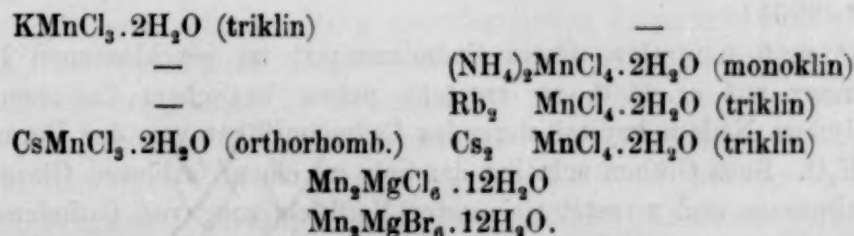
Die eingehende Untersuchung über Bleidoppelhalogenide ergibt:

1. Von den fünf von BOULLAY, DITTE und BERTHELOT beschriebenen Doppelsalzen von Jodblei und Jodkalium existiert nur das Salz  $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
2. Das gut krystallisierte Bromkaliumdoppelsalz hat die Zusammensetzung  $\text{KPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
3. Das Chlorkaliumdoppelsalz läßt sich ebenfalls in guten Krystallen darstellen und hat die Formel  $\text{KPbCl}_3$ .
4. Die Menge des in Alkalihalogen löslichen Bleihalogens wächst mit dem Atomgewicht des Halogens.
5. Die entsprechenden Natriumsalze sind weit schwieriger darzustellen, wenn sie überhaupt existieren.
6. Alle diese Salze sind durch Wasser zersetzlich, und um sie in Lösung zu haben, muß ein geringer, je nach dem Atomgewicht des vorliegenden Halogens wechselnder Überschufs an Alkalisalz vorhanden sein.
7. Die Menge des Krystallwassers sinkt mit dem Atomgewicht des Halogens:  $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KPbCl}_3$ .

Moraht.

**Über einige Doppelhalogenide des Mangans,** von CHARLES E. SAUNDERS. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 127—152.)

Es gelang, folgende Doppelsalze von Mangan- und Alkali-Halogenid darzustellen:

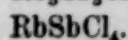
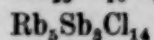
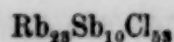
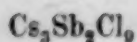


Trotz der chemischen Analogie sind die Kalium- und Cäsiumdoppelsalze wegen der krystallographischen Verschiedenheit wenig miteinander verwandt.

Moraht.

**Über einige Doppelhalogenide des Antimons,** von CHARLES E. SAUNDERS. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 152—164.)

Es wurde die Darstellung einiger Doppelsalze von Antimonchlorid mit Cäsium- und Rubidiumchlorid erreicht, und zwar von



Die Formel des ersten Rubidiumsalses ist einigermaßen unsicher. Jedenfalls existieren keine Salze von der Formel  $\text{SbCl}_3 \cdot 6\text{CsCl}$  und  $\text{SbCl}_3 \cdot 6\text{RbCl}$ , welche GODEFFROY den von ihm dargestellten Doppelsalzen beilegt. *Moraht.*

**Über einige Doppelhalogenide des Wismuts, von C. PLINY, Brigham.**  
(*Amer. Chem. Journ.* 14, 164—182.)

Durch eingehende Untersuchung kommt Verfasser zu folgenden Resultaten:

1. Von den drei in der Litteratur beschriebenen Wismut-Kalium-Doppelchloriden existiert nur das von JACQUELAINE  $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , während unter gewissen Bedingungen auch das bisher unbekannte Salz  $\text{BiCl}_3 \cdot \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  gebildet werden kann.

2. Ein Salz von der Formel  $\text{Rb}_5\text{BiCl}_9$  giebt es nicht, wohl aber existieren Salze folgender Zusammensetzung:  $\text{Rb}_5\text{BiCl}_9$ ,  $\text{Rb}_{23}\text{Bi}_{10}\text{Cl}_{53}$ ,  $\text{RbBiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

3. Das GODEFFROYSCHE Salz  $\text{BiCl}_3 \cdot 6\text{CsCl}$  ist eine Mischung der Salze  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  ( $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{CsCl}$ ) und  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  ( $2\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{CsCl}$ ).

4. Mit steigendem Atomgewicht des mit Wismut verbundenen Alkalis sinkt der Gehalt an Krystallwasser:  $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BiCl}_3 \cdot \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{CsCl}$ . *Moraht.*

**Über die Phosphate des Strontiums, von L. BARTHE.** (*Compt. rend.* 114, 1267—1269.)

Es wurden dargestellt: 1. Neutrales Tristrontiumphosphat:  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SrO}$  aus einer ammoniakalischen Lösung von Natriumphosphat und Chlorstrontium in der Kälte; glasartig, sehr hart. 2. Saures Bistrontiumphosphat:  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; krystallinisch; aus schwach angesäuerter Lösung von Natriumphosphat und Chlorstrontium in der Kälte. Geht beim Erhitzen in Strontiumpyrophosphat über. 3. Saures Monostrontiumphosphat:  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Sr} \cdot \text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; krystallisiert aus einer Lösung von Phosphorsäure und einem Überschuss von Bistrontiumphosphat.

*Rich. Meyer.*

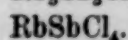
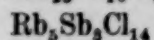
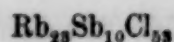
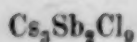
**Über ein Cadmiumsilikat, von G. ROUSSEAU und G. TITE.** (*Compt. rend.* 114, 1262—1264.)

Erhitzt man neutrales, festes Cadmiumnitrat im geschlossenen Rohr mit etwas Marmor auf ca.  $300^\circ$ , so entsteht neben basischem Cadmiumnitrat in mikroskopischen Nadeln krystallisierendes Cadmiumsilikat von der Form:  $2(\text{CdO} \times \text{SiO}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Beim Glühen schmilzt das Salz zu einem farblosen Glase, verliert das Krystallwasser und zersetzt sich unter Verflüchtigung von Cadmiumoxyd.

*Rich. Meyer.*

**Notiz über die Adhäsion des Quecksilbers an Glas bei Gegenwart von Halogenen, von W. A. SHENSTONE.** (*Journ. chem. soc.* 61, 452.)

Wie Ozon, über reines Quecksilber gebracht, demselben die Leichtflüssigkeit nimmt und es an Glas adhären lässt, wirkt auch Chlor, Brom und Jod, selbst in ganz trockenem Zustande, offenbar infolge der Bildung einer Verbindung. *Rosenheim.*



Die Formel des ersten Rubidiumsalses ist einigermaßen unsicher. Jedenfalls existieren keine Salze von der Formel  $\text{SbCl}_3 \cdot 6\text{CsCl}$  und  $\text{SbCl}_3 \cdot 6\text{RbCl}$ , welche GODEFFROY den von ihm dargestellten Doppelsalzen beilegt. *Moraht.*

**Über einige Doppelhalogenide des Wismuts**, von C. PLINY, Brigham. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 164—182.)

Durch eingehende Untersuchung kommt Verfasser zu folgenden Resultaten:

1. Von den drei in der Litteratur beschriebenen Wismut-Kalium-Doppelchloriden existiert nur das von JACQUELAINE  $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , während unter gewissen Bedingungen auch das bisher unbekannte Salz  $\text{BiCl}_3 \cdot \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  gebildet werden kann.

2. Ein Salz von der Formel  $\text{Rb}_5\text{BiCl}_9$  giebt es nicht, wohl aber existieren Salze folgender Zusammensetzung:  $\text{Rb}_5\text{BiCl}_9$ ,  $\text{Rb}_{23}\text{Bi}_{10}\text{Cl}_{53}$ ,  $\text{RbBiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

3. Das GODEFFROYSCHE Salz  $\text{BiCl}_3 \cdot 6\text{CsCl}$  ist eine Mischung der Salze  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  ( $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{CsCl}$ ) und  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  ( $2\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{CsCl}$ ).

4. Mit steigendem Atomgewicht des mit Wismut verbundenen Alkalis sinkt der Gehalt an Krystallwasser:  $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BiCl}_3 \cdot \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{CsCl}$ . *Moraht.*

**Über die Phosphate des Strontiums**, von L. BARTHE. (*Compt. rend.* 114, 1267—1269.)

Es wurden dargestellt: 1. Neutrales Tristrontiumphosphat:  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SrO}$  aus einer ammoniakalischen Lösung von Natriumphosphat und Chlorstrontium in der Kälte; glasartig, sehr hart. 2. Saures Bistrontiumphosphat:  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; krystallinisch; aus schwach angesäuerter Lösung von Natriumphosphat und Chlorstrontium in der Kälte. Geht beim Erhitzen in Strontiumpyrophosphat über. 3. Saures Monostrontiumphosphat:  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Sr} \cdot \text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; krystallisiert aus einer Lösung von Phosphorsäure und einem Überschuss von Bistrontiumphosphat.

*Rich. Meyer.*

**Über ein Cadmiumsilikat**, von G. ROUSSEAU und G. TITE. (*Compt. rend.* 114, 1262—1264.)

Erhitzt man neutrales, festes Cadmiumnitrat im geschlossenen Rohr mit etwas Marmor auf ca.  $300^\circ$ , so entsteht neben basischem Cadmiumnitrat in mikroskopischen Nadeln krystallisierendes Cadmiumsilikat von der Form:  $2(\text{CdO} \times \text{SiO}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Beim Glühen schmilzt das Salz zu einem farblosen Glase, verliert das Krystallwasser und zersetzt sich unter Verflüchtigung von Cadmiumoxyd.

*Rich. Meyer.*

**Notiz über die Adhäsion des Quecksilbers an Glas bei Gegenwart von Halogenen**, von W. A. SHENSTONE. (*Journ. chem. soc.* 61, 452.)

Wie Ozon, über reines Quecksilber gebracht, demselben die Leichtflüssigkeit nimmt und es an Glas adhären lässt, wirkt auch Chlor, Brom und Jod, selbst in ganz trockenem Zustande, offenbar infolge der Bildung einer Verbindung. *Rosenheim.*

**Versuche mit Merkuro-Hypochlorosulphit**, von J. E. GILPIN. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 182—194.)

Einige Versuche beweisen die Dissoziation des CAPITAINESCHEN Salzes  $\text{SCl}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und die Reaktionsfähigkeit des dabei naszierenden Schwefels.

Moraht.

**Über die Darstellung des Borjodids**, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 622.)

Verfasser wendet sich gegen die Resultate von BESSON (*Compt. rend.* 114, 542, *Ref.*) und hält sein Prioritätsrecht für diese Verbindungen aufrecht. Auf reines Bor wirken Jod- und Jodwasserstoffdämpfe bei  $1200^\circ$  nicht ein; BESSONS „aktives Bor“ war kein Bor, sondern ein Gemenge von Boreisen und Bornatrium.

Moraht.

**Untersuchungen über das Samarium**, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* 114, 575—577.)

Spektroskopische Versuche mit einer sehr reinen Samariumerde bestätigen die Zusammengesetztheit dieses Elementes, dessen Komponenten durch Fraktionieren mit Ammoniak nicht getrennt werden konnten.

Moraht.

**Über das elektrische Spektrum des Galliums**, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* 114, 815—818.)

Rosenheim.

**Beitrag zur Geschichte der Silicium-Kohlenstoffverbindungen**, von P. SCHÜTZENBERGER. (*Compt. rend.* 114, 20, 1089—1093.)

Ein Gemisch von Silicium und Kieselsäure wurde mehrere Stunden in einem geschlossenen Kohlentiegel, welcher sich in zwei feuerfesten Thontiegeln befand und deren Zwischenräume mit Ruß ausgefüllt waren, zur hellen Rotglut erhitzt. Das Reaktionsprodukt besteht aus unveränderter Kieselsäure, etwas Kohlenstoffstickstoff von der Form:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und zum größten Teile aus einem Siliciumcarbür:  $\text{SiC}$ , welches ein hellgrünes, von Ätzkali und Flusssäure unangreifbares Pulver darstellt, dessen Bildung durch die reduzierende Wirkung des Siliciums auf gebildetes Kohlenoxyd zu erklären ist. Stellt man denselben Versuch bei höherer Temperatur an, so entsteht, wie frühere Versuche gezeigt haben, die Verbindung  $\text{SiCO}$ .

Rich. Meyer.

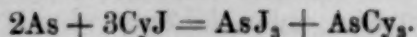
**Über das Vorkommen des Germaniums im Samarskit**, von K. D. CHRUSTSCHOW. (*Prot. der russ. chem. Ges.* [1892], 130.)

Der Verfasser erhitzte 300 g amerikanischen Samarskit im Platintiegel und fand, daß der Tiegel beim Glühen der dritten Portion zu Pulver zerfiel. Nach dem Auflösen des Platins im Königswasser hinterblieb ein weißer Rückstand, welchen der Verfasser für Germaniumdioxyd hält, da derselbe durch Wasserstoff zu einem schwarzen Pulver reduziert wurde. Verfasser behauptet, daß *Ge* im Tantalit, Fergusonit, Niobit, Gadolinit und anderen Mineralien vorkomme. Den genannten Samarskit mit einem Gehalt von 1,5% an *Ge* empfiehlt der Verfasser als gutes Material zur Darstellung von Germanium.

Brauner.

**Über die Darstellung und die Eigenschaften des Arsencyanürs**, von E. GUENEZ. (*Compt. rend.* 114, 1186—1189.)

Verfasser hat das Arsencyanür durch Erhitzen von Arsen, Jodcyan und Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade erhalten:



**Versuche mit Merkuro-Hypochlorosulphit**, von J. E. GILPIN. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 182—194.)

Einige Versuche beweisen die Dissoziation des CAPITAINESCHEN Salzes  $\text{SCl}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und die Reaktionsfähigkeit des dabei naszierenden Schwefels.

Moraht.

**Über die Darstellung des Borjodids**, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 622.)

Verfasser wendet sich gegen die Resultate von BESSON (*Compt. rend.* 114, 542, *Ref.*) und hält sein Prioritätsrecht für diese Verbindungen aufrecht. Auf reines Bor wirken Jod- und Jodwasserstoffdämpfe bei  $1200^\circ$  nicht ein; BESSONS „aktives Bor“ war kein Bor, sondern ein Gemenge von Boreisen und Bornatrium.

Moraht.

**Untersuchungen über das Samarium**, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* 114, 575—577.)

Spektroskopische Versuche mit einer sehr reinen Samariumerde bestätigen die Zusammengesetztheit dieses Elementes, dessen Komponenten durch Fraktionieren mit Ammoniak nicht getrennt werden konnten.

Moraht.

**Über das elektrische Spektrum des Galliums**, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* 114, 815—818.)

Rosenheim.

**Beitrag zur Geschichte der Silicium-Kohlenstoffverbindungen**, von P. SCHÜTZENBERGER. (*Compt. rend.* 114, 20, 1089—1093.)

Ein Gemisch von Silicium und Kieselsäure wurde mehrere Stunden in einem geschlossenen Kohlentiegel, welcher sich in zwei feuerfesten Thontiegeln befand und deren Zwischenräume mit Ruß ausgefüllt waren, zur hellen Rotglut erhitzt. Das Reaktionsprodukt besteht aus unveränderter Kieselsäure, etwas Kohlenstoffstickstoff von der Form:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und zum größten Teile aus einem Siliciumcarbür:  $\text{SiC}$ , welches ein hellgrünes, von Ätzkali und Flusssäure unangreifbares Pulver darstellt, dessen Bildung durch die reduzierende Wirkung des Siliciums auf gebildetes Kohlenoxyd zu erklären ist. Stellt man denselben Versuch bei höherer Temperatur an, so entsteht, wie frühere Versuche gezeigt haben, die Verbindung  $\text{SiCO}$ .

Rich. Meyer.

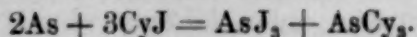
**Über das Vorkommen des Germaniums im Samarskit**, von K. D. CHRUSTSCHOW. (*Prot. der russ. chem. Ges.* [1892], 130.)

Der Verfasser erhitzte 300 g amerikanischen Samarskit im Platintiegel und fand, daß der Tiegel beim Glühen der dritten Portion zu Pulver zerfiel. Nach dem Auflösen des Platins im Königswasser hinterblieb ein weißer Rückstand, welchen der Verfasser für Germaniumdioxyd hält, da derselbe durch Wasserstoff zu einem schwarzen Pulver reduziert wurde. Verfasser behauptet, daß *Ge* im Tantalit, Fergusonit, Niobit, Gadolinit und anderen Mineralien vorkomme. Den genannten Samarskit mit einem Gehalt von 1,5% an *Ge* empfiehlt der Verfasser als gutes Material zur Darstellung von Germanium.

Brauner.

**Über die Darstellung und die Eigenschaften des Arsencyanürs**, von E. GUENEZ. (*Compt. rend.* 114, 1186—1189.)

Verfasser hat das Arsencyanür durch Erhitzen von Arsen, Jodcyan und Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade erhalten:



Ein gelbliches krystallinisches Pulver, welches sich mit Wasser sofort zersetzt:



Jodcyan und Phosphor ergeben ein in langen, farblosen Nadeln krystallisierendes Phosphorcyanür, welches mit dem von HUEBNER und WERTSANE aus Phosphortrichlorid und Silberchlorid erhaltenen (*Ann. Chem. Pharm.* **128**, 254; **132**, 277) identisch zu sein scheint.

*Rich Meyer.*

**Über das saure Antimonit des Brenzkatechins**, von M. H. CAUSSE. (*Bull. soc. chim.* **7**, 245—247.)

Dem Körper kommt die Formel zu  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{O}\rangle\text{Sb}-\text{OH}$ . *Hofmann.*

**Chromsäure**, von ELEANOR FIELD. (*Journ. chem. soc.* **61**, 405.)

Verfasser findet im Gegensatz zu MOISSAN (*Ann. chim. phys.* [6] **5**, 568), daß die aus einer auf 90° erhitzten und dann in Kältemischung abgekühlten Lösung von Chromsäure ausgeschiedenen Krystalle nicht Chromsäurehydrat, sondern das gewöhnliche Anhydrid seien. Die Lösung des Anhydrides enthält nichtsdestoweniger wahrscheinlich  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

*Rosenheim.*

**Notiz über die gelben Krusten der Fumarole des Vesuv-Kraters und das neue Metall Vesbium**, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News.* **65**, 217.)

Verfasser konnte in diesen gelben Krusten Fluor und Spuren von Molybdän nachweisen und glaubt, daß das „Vesbium“ aus Molybdän und Kupfer (wahrscheinlich mit geringen anderen Verunreinigungen) bestehe.

*F. W. Schmidt.*

**Beiträge zur Chemie des Mangans**, von H. SCHJERNING. (*Journ. pr. Chem.* [1892], 515—530.)

Dargestellt wurden durch Erhitzen von geschmolzener Orthophosphorsäure mit normalem Manganidorthophosphat: saures Manganidpyrophosphat:  $\text{MnH}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)$ , daraus: Kaliummanganidpyrophosphat:  $\text{MnK}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)$ , beides violette Salze, ferner rotes Manganidmetaphosphat:  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ . Durch Erhitzen von Chromoxyd, Orthophosphorsäure und Kaliumkarbonat hellgrünes saures Kaliumchromidpyrophosphat  $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ; letzteres läßt sich als das Salz einer der Ferridcyanwasserstoffsäure entsprechenden Säure auffassen. Alle diese Salze sind krystallinisch und in Wasser unlöslich; Zusammensetzung und Eigenschaften bestätigen die Analogie zwischen den Manganidsalzen und den übrigen Salzen der Aluminiumgruppe. Von Oxydulsalzen wurde dargestellt farbloses Natriummanganometamphosphat durch Glühen von Manganidorthophosphat  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Phosphorsalz. — Bezüglich des Verhaltens des Kaliumpermanganats gegen Alkalisulfide wurde festgestellt, daß Natriumsulphydrat zu rotem Manganosulfid reduziert, während ein Gemisch von Natriumsulfiden und Natriumhyposulfit bei höherer Temperatur Manganoxydul, bei niedriger Temperatur Mangansuperoxyd bildet.

*Rich Meyer.*

**Über einige Eigenschaften des Mangans**, von M. GUNTZ. (*Bull. soc. chim.* **7**, 275—278.)

Das aus seinem Amalgam erhaltene pyrophorische Mangan entflammt beim Erhitzen in einem CO-Strome unter Bildung von  $\text{MnO}$  und Abscheidung von

Ein gelbliches krystallinisches Pulver, welches sich mit Wasser sofort zersetzt:



Jodcyan und Phosphor ergeben ein in langen, farblosen Nadeln krystallisierendes Phosphorcyanür, welches mit dem von HUEBNER und WERTSANE aus Phosphortrichlorid und Silberchlorid erhaltenen (*Ann. Chem. Pharm.* **128**, 254; **132**, 277) identisch zu sein scheint.

*Rich Meyer.*

**Über das saure Antimonit des Brenzkatechins**, von M. H. CAUSSE. (*Bull. soc. chim.* **7**, 245—247.)

Dem Körper kommt die Formel zu  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{O}\rangle\text{Sb}-\text{OH}$ . *Hofmann.*

**Chromsäure**, von ELEANOR FIELD. (*Journ. chem. soc.* **61**, 405.)

Verfasser findet im Gegensatz zu MOISSAN (*Ann. chim. phys.* [6] **5**, 568), daß die aus einer auf 90° erhitzten und dann in Kältemischung abgekühlten Lösung von Chromsäure ausgeschiedenen Krystalle nicht Chromsäurehydrat, sondern das gewöhnliche Anhydrid seien. Die Lösung des Anhydrides enthält nichtsdestoweniger wahrscheinlich  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

*Rosenheim.*

**Notiz über die gelben Krusten der Fumarole des Vesuv-Kraters und das neue Metall Vesbium**, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News.* **65**, 217.)

Verfasser konnte in diesen gelben Krusten Fluor und Spuren von Molybdän nachweisen und glaubt, daß das „Vesbium“ aus Molybdän und Kupfer (wahrscheinlich mit geringen anderen Verunreinigungen) bestehe.

*F. W. Schmidt.*

**Beiträge zur Chemie des Mangans**, von H. SCHJERNING. (*Journ. pr. Chem.* [1892], 515—530.)

Dargestellt wurden durch Erhitzen von geschmolzener Orthophosphorsäure mit normalem Manganidorthophosphat: saures Manganidpyrophosphat:  $\text{MnH}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)$ , daraus: Kaliummanganidpyrophosphat:  $\text{MnK}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)$ , beides violette Salze, ferner rotes Manganidmetaphosphat:  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ . Durch Erhitzen von Chromoxyd, Orthophosphorsäure und Kaliumkarbonat hellgrünes saures Kaliumchromidpyrophosphat  $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ; letzteres läßt sich als das Salz einer der Ferridcyanwasserstoffsäure entsprechenden Säure auffassen. Alle diese Salze sind krystallinisch und in Wasser unlöslich; Zusammensetzung und Eigenschaften bestätigen die Analogie zwischen den Manganidsalzen und den übrigen Salzen der Aluminiumgruppe. Von Oxydulsalzen wurde dargestellt farbloses Natriummanganometamphosphat durch Glühen von Manganidorthophosphat  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Phosphorsalz. — Bezüglich des Verhaltens des Kaliumpermanganats gegen Alkalisulfide wurde festgestellt, daß Natriumsulphydrat zu rotem Manganosulfid reduziert, während ein Gemisch von Natriumsulfiden und Natriumhyposulfit bei höherer Temperatur Manganoxydul, bei niedriger Temperatur Mangansuperoxyd bildet.

*Rich Meyer.*

**Über einige Eigenschaften des Mangans**, von M. GUNTZ. (*Bull. soc. chim.* **7**, 275—278.)

Das aus seinem Amalgam erhaltene pyrophorische Mangan entflammt beim Erhitzen in einem CO-Strome unter Bildung von  $\text{MnO}$  und Abscheidung von

Kohle. In gleicher Weise werden  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  zersetzt, im letzteren Falle unter Bildung von  $\text{MnS}$ . Die sehr energisch erfolgende Absorption von  $\text{BCl}_3$  liefert neben freiem Bor eine Verbindung desselben mit Mangan, da beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit verdünnter  $\text{HCl}$  etwas Borwasserstoff gebildet wird.

*Hofmann.*

**Über einige basische Nitrate**, von G. ROUSSEAU und G. TITE. (*Compt. rend.* 114, 1184—1186.)

Folgende basische Nitrate wurden durch Erhitzen der entsprechenden festen neutralen Nitrate mit 6 Molekülen Krystallwasser in zugeschmolzenen Glasröhren, unter Zusatz von etwas Marmor, krystallisiert erhalten: 1.  $5\text{NiO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : grüne Krystalle, welche durch Wasser nicht zersetzt werden. 2.  $5\text{ZnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : weisse, durch Wasser allmählich zersetzliche Nadeln. 3.  $5\text{CdO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : perlmutterglänzende, durch kaltes Wasser sofort zersetzliche Blättchen. 4.  $2\text{CaO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : (in diesem Falle wurde statt des Marmors etwas Ätzkalk zugesetzt) weisse, durch Wasser schnell zersetzliche Nadeln. Die beschriebenen Salze sind optisch aktiv.

*Rich. Meyer.*

**Über die Darstellung reiner wasserfreier krystallisierter Sulfate auf trockenem Wege**, von P. KLOBB. (*Compt. rend.* 114, 836—838.)

Durch vorsichtiges Schmelzen der Sulfate des Kupfers, Zinks, Cobalts und Nickels mit Ammoniumsulfat, bis das letztere verflüchtigt ist, werden die Metallsulfate wasserfrei und gut krystallisiert erhalten.

*Rosenheim.*

**Einige Thatsachen zur Geschichte der Chemie des Nickels**, von P. SCHÜTZENBERGER. (*Compt. rend.* 114, 1149—1154.)

Für das Atomgewicht des Nickels wurde durch Glühen von wasserfreiem Sulfat bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz, ebenso wie durch Reduktion des so erhaltenen Oxyds zu metallischem Nickel der Wert 58,5 gefunden. Erhitzte man das Oxyd in Stickstoffatmosphäre, oder auch an der Luft zur Weissglut, so wurde eine Volumkontraktion und eine Farbenänderung beobachtet, welche mit einem konstanten Sauerstoffverlust von 0,4% verbunden war, ohne dafs dabei eine Reduktion zu Metall stattfand. Aus der Reduktion dieses Oxyds im Wasserstoffstrome berechnete sich das Atomgewicht des Nickels zu 60,0. Ebenso verhält sich das zur Weissglut erhitzte Cobaltoxyd. Das bei der Reduktion erhaltene metallische Nickel occludiert nicht unbeträchtliche Mengen an Oxyd, welches erst nach wiederholten, durch längere Pausen unterbrochenen Reduktionen reduziert wird. Beim Lösen dieses oxydhaltigen Nickels in Schwefelsäure bleibt ein unlöslicher, pulveriger, gelber Rückstand.

*Rich. Meyer.*

**Einwirkung von Fluorkalium auf wasserfreie Chloride. Darstellung des wasserfreien Nickel- und Cobaltkalium fluorides**, von C. POULENC. (*Compt. rend.* 114, 746—749.)

Ausgehend von der Angabe von GÜNTZ, (*Ann. chim. phys.* [6], 3,5 der aus dem thermochemischen Verhalten bei der Einwirkung von Flusssäure auf Chlorkalium die Bildung von  $\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{F}$  folgert, sucht Verfasser einige diesem sauren Salze entsprechenden Metaldoppelsalze zu gewinnen. Durch vorsichtiges Eintragen wasserfreien Nickelchlorides in saures Kaliumfluorid, das in einem Platintiegel auf ca.  $220^\circ$  erhitzt ist, nachheriges Schmelzen der Masse bis zum ruhigen Flusse und langsames Abkühlen werden centimeterlange grüne Blättchen in Kaliumchlorid auskrystallisiert erhalten, von dem sie durch Auswaschen mit

Kohle. In gleicher Weise werden  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  zersetzt, im letzteren Falle unter Bildung von  $\text{MnS}$ . Die sehr energisch erfolgende Absorption von  $\text{BCl}_3$  liefert neben freiem Bor eine Verbindung desselben mit Mangan, da beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit verdünnter  $\text{HCl}$  etwas Borwasserstoff gebildet wird.

*Hofmann.*

**Über einige basische Nitrate**, von G. ROUSSEAU und G. TITE. (*Compt. rend.* 114, 1184—1186.)

Folgende basische Nitrate wurden durch Erhitzen der entsprechenden festen neutralen Nitrate mit 6 Molekülen Krystallwasser in zugeschmolzenen Glasröhren, unter Zusatz von etwas Marmor, krystallisiert erhalten: 1.  $5\text{NiO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : grüne Krystalle, welche durch Wasser nicht zersetzt werden. 2.  $5\text{ZnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : weisse, durch Wasser allmählich zersetzliche Nadeln. 3.  $5\text{CdO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : perlmutterglänzende, durch kaltes Wasser sofort zersetzliche Blättchen. 4.  $2\text{CaO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : (in diesem Falle wurde statt des Marmors etwas Ätzkalk zugesetzt) weisse, durch Wasser schnell zersetzliche Nadeln. Die beschriebenen Salze sind optisch aktiv.

*Rich. Meyer.*

**Über die Darstellung reiner wasserfreier krystallisierter Sulfate auf trockenem Wege**, von P. KLOBB. (*Compt. rend.* 114, 836—838.)

Durch vorsichtiges Schmelzen der Sulfate des Kupfers, Zinks, Cobalts und Nickels mit Ammoniumsulfat, bis das letztere verflüchtigt ist, werden die Metallsulfate wasserfrei und gut krystallisiert erhalten.

*Rosenheim.*

**Einige Thatsachen zur Geschichte der Chemie des Nickels**, von P. SCHÜTZENBERGER. (*Compt. rend.* 114, 1149—1154.)

Für das Atomgewicht des Nickels wurde durch Glühen von wasserfreiem Sulfat bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz, ebenso wie durch Reduktion des so erhaltenen Oxyds zu metallischem Nickel der Wert 58,5 gefunden. Erhitzte man das Oxyd in Stickstoffatmosphäre, oder auch an der Luft zur Weissglut, so wurde eine Volumkontraktion und eine Farbenänderung beobachtet, welche mit einem konstanten Sauerstoffverlust von 0,4% verbunden war, ohne dafs dabei eine Reduktion zu Metall stattfand. Aus der Reduktion dieses Oxyds im Wasserstoffstrome berechnete sich das Atomgewicht des Nickels zu 60,0. Ebenso verhält sich das zur Weissglut erhitzte Cobaltoxyd. Das bei der Reduktion erhaltene metallische Nickel occludiert nicht unbeträchtliche Mengen an Oxyd, welches erst nach wiederholten, durch längere Pausen unterbrochenen Reduktionen reduziert wird. Beim Lösen dieses oxydhaltigen Nickels in Schwefelsäure bleibt ein unlöslicher, pulveriger, gelber Rückstand.

*Rich. Meyer.*

**Einwirkung von Fluorkalium auf wasserfreie Chloride. Darstellung des wasserfreien Nickel- und Cobaltkalium fluorides**, von C. POULENC. (*Compt. rend.* 114, 746—749.)

Ausgehend von der Angabe von GÜNTZ, (*Ann. chim. phys.* [6], 3,5 der aus dem thermochemischen Verhalten bei der Einwirkung von Flusssäure auf Chlorkalium die Bildung von  $\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{F}$  folgert, sucht Verfasser einige diesem sauren Salze entsprechenden Metaldoppelsalze zu gewinnen. Durch vorsichtiges Eintragen wasserfreien Nickelchlorides in saures Kaliumfluorid, das in einem Platintiegel auf ca.  $220^\circ$  erhitzt ist, nachheriges Schmelzen der Masse bis zum ruhigen Flusse und langsames Abkühlen werden centimeterlange grüne Blättchen in Kaliumchlorid auskrystallisiert erhalten, von dem sie durch Auswaschen mit

Wasser getrennt werden. Der Körper entspricht der Formel  $\text{NiF}_2$ , KF. In analoger Weise wird das rote Cobaltsalz  $\text{CoF}_2$ , KF erhalten, das mit heißem, absolutem Alkohol vom gebildetem Chlorkalium getrennt wird. *Rosenheim.*

**Die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Eisen**, von M. GUNTZ, (*Bull. soc. chim.* 7, 278—281),

ist abhängig von der Temperatur, indem je nach der molekularen Beschaffenheit zwischen  $100^\circ$  und  $400^\circ$  das Eisen durch Kohlenoxyd zu Eisenoxydul oxydiert wird, wobei sich gleichzeitig Kohlenoxydeisen bildet, zwischen  $300^\circ$  und der Rotglut aber das Kohlenoxyd reduzierend wirkt. *Hofmann.*

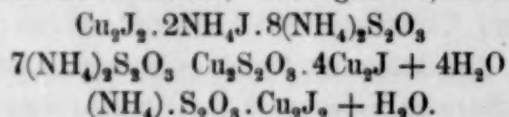
**Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen**, von G. NEUMANN. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 40—48.)

1. Verhalten des Kupfers gegen Wasserstoff, Kohlensäure und Alkoholdämpfe. Da in Wasserstoff reduziertes Kupfer Wasserstoff zurückhält (NEUMANN und STREINTZ, (*Monatsh. f. Chem.* 1891), soll man nach THUDICHUM und HAKE (*Jahresber. f. Chem.* 29, [1876], 966) denselben durch Erhitzen zur Rotglut im  $\text{CO}_2$ -Strom entfernen können. Nach Versuchen des Verfassers verdrängt aber die Kohlensäure nicht allen Wasserstoff und wird sogar zum Teil vom Kupfer absorbiert. Kupferspirale, welche mit Methyl-, Äthyl-Alkohol oder Leuchtgas reduziert waren, hielten selbst bei  $220^\circ$  etwas Kohlenstoff und Wasserstoff zurück.

2. Verhalten der Edelmetalle gegen Sauerstoff. Vom eigenen Volum nahm bei  $450^\circ$  Silber etwa das 4,09—5,43fache, Gold das 32,78—48,47fache und Platin das 63—77fache Volum an Sauerstoff auf, während Palladium das Oxydul  $\text{Pd}_2\text{O}$  bildete. *Morav.*

**Verbindungen von Kupferjodür mit Ammoniumthiosulfat**, von E. BRUN. (*Compt. rend.* 667—668.)

Dafs sich Kupferjodür in unterschwefligsauren Alkalien zu Doppel-Hypo-sulfiten löst, ist unwahrscheinlich; die folgenden, stets jodhaltigen Verbindungen wurden erhalten:



Unterschwefligsaures Kalium und Natrium liefern analoge Verbindungen, und auch andere Jodide, wie diejenigen des Silbers oder Bleis, geben ähnliche Körper.

*Mohr.*

**Die Einwirkung von Cyankalium auf ammoniakalisches Kupferchlorid**, von E. FLEURENT. (*Compt. rend.* 114, 1060—61.)

Verfasser erhält durch Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorid, Chlorammonium und Cyankalium im Einschlussrohr auf  $140$ — $145^\circ$  sehr unbeständige blaue Nadeln:  $2\text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cy} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und beständigere grüne Tafelchen  $2\text{CuCy}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Zwei farblose Salze, die dann auskrystallisieren, sollen später untersucht werden. *Rosenheim.*

**Über die Zersetzung des Silberpermanganates und über eine besondere Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Silberoxyd**, von M. A. GORGEU. (*Bull. soc. chim.* 7, 261—269.)

Verfasser zieht den Schluss, dafs zwischen den Metalloxyden und dem Sauerstoff eine Vereinigung existieren kann, welche verschieden ist von der Occlusion und der eigentlichen chemischen Verbindung. Das unterscheidende

Wasser getrennt werden. Der Körper entspricht der Formel  $\text{NiF}_2$ , KF. In analoger Weise wird das rote Cobaltsalz  $\text{CoF}_2$ , KF erhalten, das mit heißem, absolutem Alkohol vom gebildetem Chlorkalium getrennt wird. *Rosenheim.*

**Die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Eisen**, von M. GUNTZ, (*Bull. soc. chim.* 7, 278—281),

ist abhängig von der Temperatur, indem je nach der molekularen Beschaffenheit zwischen  $100^\circ$  und  $400^\circ$  das Eisen durch Kohlenoxyd zu Eisenoxydul oxydiert wird, wobei sich gleichzeitig Kohlenoxydeisen bildet, zwischen  $300^\circ$  und der Rotglut aber das Kohlenoxyd reduzierend wirkt. *Hofmann.*

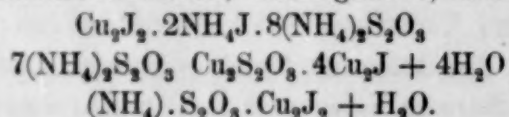
**Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen**, von G. NEUMANN. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 40—48.)

1. Verhalten des Kupfers gegen Wasserstoff, Kohlensäure und Alkoholdämpfe. Da in Wasserstoff reduziertes Kupfer Wasserstoff zurückhält (NEUMANN und STREINTZ, (*Monatsh. f. Chem.* 1891), soll man nach THUDICHUM und HAKE (*Jahresber. f. Chem.* 29, [1876], 966) denselben durch Erhitzen zur Rotglut im  $\text{CO}_2$ -Strom entfernen können. Nach Versuchen des Verfassers verdrängt aber die Kohlensäure nicht allen Wasserstoff und wird sogar zum Teil vom Kupfer absorbiert. Kupferspirale, welche mit Methyl-, Äthyl-Alkohol oder Leuchtgas reduziert waren, hielten selbst bei  $220^\circ$  etwas Kohlenstoff und Wasserstoff zurück.

2. Verhalten der Edelmetalle gegen Sauerstoff. Vom eigenen Volum nahm bei  $450^\circ$  Silber etwa das 4,09—5,43fache, Gold das 32,78—48,47fache und Platin das 63—77fache Volum an Sauerstoff auf, während Palladium das Oxydul  $\text{Pd}_2\text{O}$  bildete. *Morav.*

**Verbindungen von Kupferjodür mit Ammoniumthiosulfat**, von E. BRUN. (*Compt. rend.* 667—668.)

Dafs sich Kupferjodür in unterschwefligsauren Alkalien zu Doppel-Hypo-sulfiten löst, ist unwahrscheinlich; die folgenden, stets jodhaltigen Verbindungen wurden erhalten:



Unterschwefligsaures Kalium und Natrium liefern analoge Verbindungen, und auch andere Jodide, wie diejenigen des Silbers oder Bleis, geben ähnliche Körper.

*Mohr.*

**Die Einwirkung von Cyankalium auf ammoniakalisches Kupferchlorid**, von E. FLEURENT. (*Compt. rend.* 114, 1060—61.)

Verfasser erhält durch Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorid, Chlorammonium und Cyankalium im Einschlussrohr auf  $140$ — $145^\circ$  sehr unbeständige blaue Nadeln:  $2\text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cy} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und beständigere grüne Tafelchen  $2\text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Zwei farblose Salze, die dann auskrystallisieren, sollen später untersucht werden. *Rosenheim.*

**Über die Zersetzung des Silberpermanganates und über eine besondere Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Silberoxyd**, von M. A. GORGEU. (*Bull. soc. chim.* 7, 261—269.)

Verfasser zieht den Schluss, dafs zwischen den Metalloxyden und dem Sauerstoff eine Vereinigung existieren kann, welche verschieden ist von der Occlusion und der eigentlichen chemischen Verbindung. Das unterscheidende

Merkmal liegt in der Fähigkeit, den überschüssigen Sauerstoff ganz oder teilweise abzuspalten in einem ebensowenig aktiven Zustande, wie er dem freien Gase zukommt.

Hofmann.

**Über Platintetrachlorid**, von W. PULLINGER. (*Journ. chem. soc.* 61, 422.)

Wasserfreies Platintetrachlorid entsteht durch anhaltendes Erhitzen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  im Salzsäuregasstrom bei 165–200°.

Rosenheim.

**Über Platinchlorür und seine Anwendung zur Chlorentwicklung**, von W. A. SHENSTONE und C. R. BECK. (*Journ. chem. soc.* 61, 445–452.)

Aus dieser experimental interessanten Arbeit können hier nur die Hauptergebnisse wiedergegeben werden: Das Chlor, welches durch Zersetzung von Platinchlorür in der Hitze erhalten wird, enthält wechselnde Mengen von Salzsäure, Sauerstoff, Wasser und Stickstoff. Das auf den bisherig üblichen Wegen dargestellte Platinchlorür enthält immer geringe Mengen eines basischen Salzes.

Rosenheim.

**Über das flammenlose Licht des Leuchtgases**, von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 114, 744–746.)

Verfasser untersucht die Bedingungen, unter denen ein durch ein kaltes Gas- und Luftgemisch im Glühen erhaltener Platingegenstand den Gasstrom entzündet. Metallisches Platin jeder Art und Form (gewalzt, gegossen, als Platinschwamm, als Platindraht oder Tiegel) hat die Eigenschaft, nachdem es nahe zur Rotglut erhitzt ist, die Verbrennung eines kalten Gas- und Luftgemisches, wie es ein Bunsenbrenner liefert, zu unterhalten; die ungleichartige Erhitzung der verschiedenen Platingegenstände ist nur auf die durch die äußere Form bedingte verschiedene Wärmeableitung zurückzuführen.

Rosenheim.

**Über einige neue chemische Versuche und Apparate**, von J. HABERMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 323–328.)

Verschiedene kleinere Notizen:

1. Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration des Brennens der Luft in Leuchtgas.
2. Ein empfindliches Reagens auf Kohlenoxyd besteht in der Anwendung von salpetersaurem Silberammoniak, mittelst dessen noch 0,1 Volumprozent des Gases deutlich nachgewiesen werden können.
3. Über die elektrolytische Darstellung des Sauerstoffs.
4. Über einen neuen elektrolytischen Apparat.
5. Gaswaschapparat.

Rosenheim.

**Über die Schmelzpunkte anorganischer Körper und eine neue manometrische Methode der Schmelzpunktbestimmung**, von A. POTILITZIN. (*Journ. d. russ. phys. chem. Ges.* 24, 1–23.)

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte hochschmelzender Substanzen wird vom Verfasser die folgende Methode angewendet: Körper, welche unterhalb 450° schmelzen, werden in das kapillare Ende einer 50–60 cm langen und etwa  $\frac{1}{2}$  cm weiten Glasröhre eingesogen. Letztere ist zuerst rechtwinkelig und dann ca. 15 cm weiter bogenartig gebogen und bildet so ein Manometer. Nach dem Erkalten ist das kapillare Ende von einer 3–4 cm langen Säule der Substanz verschlossen. Das Manometerende wird dann mit Quecksilber gefüllt, so daß zwischen diesem und der Substanz eine Luftsäule bleibt. Das kapillare Ende, an welches ein Hauptthermometer und etwas höher ein Hülfs thermometer ange-

Merkmal liegt in der Fähigkeit, den überschüssigen Sauerstoff ganz oder teilweise abzuspalten in einem ebensowenig aktiven Zustande, wie er dem freien Gase zukommt.

Hofmann.

**Über Platintetrachlorid**, von W. PULLINGER. (*Journ. chem. soc.* 61, 422.)

Wasserfreies Platintetrachlorid entsteht durch anhaltendes Erhitzen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  im Salzsäuregasstrom bei 165–200°.

Rosenheim.

**Über Platinchlorür und seine Anwendung zur Chlorentwicklung**, von W. A. SHENSTONE und C. R. BECK. (*Journ. chem. soc.* 61, 445–452.)

Aus dieser experimental interessanten Arbeit können hier nur die Hauptergebnisse wiedergegeben werden: Das Chlor, welches durch Zersetzung von Platinchlorür in der Hitze erhalten wird, enthält wechselnde Mengen von Salzsäure, Sauerstoff, Wasser und Stickstoff. Das auf den bisherig üblichen Wegen dargestellte Platinchlorür enthält immer geringe Mengen eines basischen Salzes.

Rosenheim.

**Über das flammenlose Licht des Leuchtgases**, von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 114, 744–746.)

Verfasser untersucht die Bedingungen, unter denen ein durch ein kaltes Gas- und Luftgemisch im Glühen erhaltener Platingegenstand den Gasstrom entzündet. Metallisches Platin jeder Art und Form (gewalzt, gegossen, als Platinschwamm, als Platindraht oder Tiegel) hat die Eigenschaft, nachdem es nahe zur Rotglut erhitzt ist, die Verbrennung eines kalten Gas- und Luftgemisches, wie es ein Bunsenbrenner liefert, zu unterhalten; die ungleichartige Erhitzung der verschiedenen Platingegenstände ist nur auf die durch die äußere Form bedingte verschiedene Wärmeableitung zurückzuführen.

Rosenheim.

**Über einige neue chemische Versuche und Apparate**, von J. HABERMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 323–328.)

Verschiedene kleinere Notizen:

1. Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration des Brennens der Luft in Leuchtgas.
2. Ein empfindliches Reagens auf Kohlenoxyd besteht in der Anwendung von salpetersaurem Silberammoniak, mittelst dessen noch 0,1 Volumprozent des Gases deutlich nachgewiesen werden können.
3. Über die elektrolytische Darstellung des Sauerstoffs.
4. Über einen neuen elektrolytischen Apparat.
5. Gaswaschapparat.

Rosenheim.

**Über die Schmelzpunkte anorganischer Körper und eine neue manometrische Methode der Schmelzpunktbestimmung**, von A. POTILITZIN. (*Journ. d. russ. phys. chem. Ges.* 24, 1–23.)

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte hochschmelzender Substanzen wird vom Verfasser die folgende Methode angewendet: Körper, welche unterhalb 450° schmelzen, werden in das kapillare Ende einer 50–60 cm langen und etwa  $\frac{1}{2}$  cm weiten Glasröhre eingesogen. Letztere ist zuerst rechtwinkelig und dann ca. 15 cm weiter bogenartig gebogen und bildet so ein Manometer. Nach dem Erkalten ist das kapillare Ende von einer 3–4 cm langen Säule der Substanz verschlossen. Das Manometerende wird dann mit Quecksilber gefüllt, so daß zwischen diesem und der Substanz eine Luftsäule bleibt. Das kapillare Ende, an welches ein Hauptthermometer und etwas höher ein Hülfs thermometer ange-

bracht ist, wird mittelst eines Stöpsels am Boden eines Probierrohres befestigt und letzteres in ein Bad aus Woods Metall getaucht. Die Luft dehnt sich infolge der Erwärmung aus, und im Momente des Schmelzens wird durch den ausgeübten Druck die Substanz aus der Kapillare herausgedrängt, wobei sich das Quecksilber in beiden Armen des Manometers auf das gleiche Niveau stellt. In diesem Moment (des Schmelzens) wird die Temperatur beider Thermometer abgelesen. Die Temperatur läßt man etwa  $1^{\circ}$  pro Minute ansteigen. Bromsilber ergab  $428,40-428,75^{\circ}$  (Mittel aus 9 Versuchen =  $428,60^{\circ}$ ), Kaliumnitrat:  $336,40-336,71^{\circ}$  (Mittel aus 8 Versuchen =  $336,57^{\circ}$ .) Bei Körpern, die oberhalb  $450^{\circ}$  schmelzen, findet die Temperaturbestimmung mittelst gleichzeitig erhitzten Platins kalorimetrisch statt.

Brauner.

### Analytische und angewandte Chemie.

**Quantitative Analyse durch Elektrolyse**, von FR. RÜDORFF. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 3—7 und 197—200.)

Verfasser vergleicht die für die quantitative Ausfällung von Metallen angegebenen elektrolytischen Methoden und sucht die besten Verfahren zu ermitteln.

Rosenheim.

**Die Prüfung von Platinchlorid auf Reinheit**, von A. F. HOLLEMAN. (*Chem.-Zt.* 16, 35.)

Nach Verfasser enthält käufliches Platinchlorid manchmal Schwefelsäure; es muß bei Kaliumbestimmungen auf die Anwesenheit dieser Säure Rücksicht genommen werden, weil bei Gegenwart von Chlorbaryum das gefällte Kaliumplatinchlorid durch schwefelsauren Baryt verunreinigt werden könnte.

F. W. Schmidt.

**Die maßanalytische Bestimmung von phosphorsaurem Kalk mit Uranlösung**, von J. B. COLEMAN und J. D. GRANGER. (*Journ. soc. chem. industr.* 11, 328.)

Der Titer einer Urannitratlösung, mit der Kalkphosphat titriert werden soll, muß mit phosphorsaurem Kalk von gewichtsanalytisch bestimmtem Phosphorsäuregehalt eingestellt sein, da eine Lösung von Natriumphosphat falsche Resultate ergibt.

Rosenheim.

**Notiz über einen qualitativen Nachweis des Chroms**, von L. W. McCAY. (*Chem. News.* 65, 221.)

Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Ausführung der Chromschmelze mittelst Salpeter und Pottasche oft bedeutende Mengen von Kaliumnitrit gebildet werden, so daß beim nachfolgenden Ansäuern des wässerigen Auszugs der Schmelze durch die frei werdende salpetrige Säure eine vollständige Reduktion des erhaltenen Chromates eintreten kann.

F. W. Schmidt.

**Über die maßanalytische Bestimmung von Quecksilber**, von CH. JONES. (*Journ. chem. soc.* 1892. 364—367.)

Verfasser hat gefunden, daß die Methode von HAUNAY: Zufügen von Cyankalium, bis Ammoniak keine Trübung mehr hervorbringt, unzuverlässige Resultate giebt, da freie Kohlensäure störend wirkt, und empfiehlt, einen Überschuß von Cyankalium zuzufügen und mit Quecksilberchloridlösung von bekanntem Gehalt zurückzutitrieren. Kann die Quecksilberlösung nicht direkt titriert werden, so

bracht ist, wird mittelst eines Stöpsels am Boden eines Probierrohres befestigt und letzteres in ein Bad aus Woods Metall getaucht. Die Luft dehnt sich infolge der Erwärmung aus, und im Momente des Schmelzens wird durch den ausgeübten Druck die Substanz aus der Kapillare herausgedrängt, wobei sich das Quecksilber in beiden Armen des Manometers auf das gleiche Niveau stellt. In diesem Moment (des Schmelzens) wird die Temperatur beider Thermometer abgelesen. Die Temperatur läßt man etwa  $1^{\circ}$  pro Minute ansteigen. Bromsilber ergab  $428,40-428,75^{\circ}$  (Mittel aus 9 Versuchen =  $428,60^{\circ}$ ), Kaliumnitrat:  $336,40-336,71^{\circ}$  (Mittel aus 8 Versuchen =  $336,57^{\circ}$ .) Bei Körpern, die oberhalb  $450^{\circ}$  schmelzen, findet die Temperaturbestimmung mittelst gleichzeitig erhitzten Platins kalorimetrisch statt.

Brauner.

### Analytische und angewandte Chemie.

**Quantitative Analyse durch Elektrolyse**, von FR. RÜDORFF. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 3—7 und 197—200.)

Verfasser vergleicht die für die quantitative Ausfällung von Metallen angegebenen elektrolytischen Methoden und sucht die besten Verfahren zu ermitteln.

Rosenheim.

**Die Prüfung von Platinchlorid auf Reinheit**, von A. F. HOLLEMAN. (*Chem.-Zt.* 16, 35.)

Nach Verfasser enthält käufliches Platinchlorid manchmal Schwefelsäure; es muß bei Kaliumbestimmungen auf die Anwesenheit dieser Säure Rücksicht genommen werden, weil bei Gegenwart von Chlorbaryum das gefällte Kaliumplatinchlorid durch schwefelsauren Baryt verunreinigt werden könnte.

F. W. Schmidt.

**Die maßanalytische Bestimmung von phosphorsaurem Kalk mit Uranlösung**, von J. B. COLEMAN und J. D. GRANGER. (*Journ. soc. chem. industr.* 11, 328.)

Der Titer einer Urannitratlösung, mit der Kalkphosphat titriert werden soll, muß mit phosphorsaurem Kalk von gewichtsanalytisch bestimmtem Phosphorsäuregehalt eingestellt sein, da eine Lösung von Natriumphosphat falsche Resultate ergibt.

Rosenheim.

**Notiz über einen qualitativen Nachweis des Chroms**, von L. W. McCAY. (*Chem. News.* 65, 221.)

Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Ausführung der Chromschmelze mittelst Salpeter und Pottasche oft bedeutende Mengen von Kaliumnitrit gebildet werden, so daß beim nachfolgenden Ansäuern des wässerigen Auszugs der Schmelze durch die frei werdende salpetrige Säure eine vollständige Reduktion des erhaltenen Chromates eintreten kann.

F. W. Schmidt.

**Über die maßanalytische Bestimmung von Quecksilber**, von CH. JONES. (*Journ. chem. soc.* 1892. 364—367.)

Verfasser hat gefunden, daß die Methode von HAUNAY: Zufügen von Cyankalium, bis Ammoniak keine Trübung mehr hervorbringt, unzuverlässige Resultate giebt, da freie Kohlensäure störend wirkt, und empfiehlt, einen Überschuss von Cyankalium zuzufügen und mit Quecksilberchloridlösung von bekanntem Gehalt zurückzutitrieren. Kann die Quecksilberlösung nicht direkt titriert werden, so

wird das Quecksilber als  $\text{HgS}$  ausgefällt, mit Königswasser gelöst, die Lösung genau neutralisiert und  $\text{CO}_2$  durch Kochen ausgetrieben; dann fügt man wenige Tropfen  $\text{NH}_3$  und einen Überschuss der Cyankaliumlösung hinzu und titriert mit Sublimat zurück, bis eine Trübung bestehen bleibt, welche der durch 0,1 ccm derselben Lösung in einem Vergleichsversuch hervorgebrachten entspricht.

*Rich. Meyer.*

**Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Zinn, Antimon, Blei, Kupfer in Legierungen bezw. Aschen,** von M. SCHMIDT und H. DREYER. (*Chem. Ztg.* 16, 696.)

Die Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

*F. W. Schmidt.*

**Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn,** von JOHN CLARK. (*Journ. chem. soc.* 61, 424—431.)

Im Anschlusse an eine frühere Veröffentlichung über die Bestimmung des Arsens mit Eisenchlorid (*Journ. soc. chem. industr.* 10, 444) giebt Verfasser jetzt eine Trennung für Arsen, Antimon und Zinn. Die durch Schwefelwasserstoff gefällten drei Sulfide werden noch feucht vom Filter mit 20% Salzsäure in einen Destillationskolben hineingespült; das am Filter anhaftende wird mit etwas Natronlauge dazugelöst. Alsdann wird ein Überschuss einer Lösung von Eisenchlorid in konzentrierter Salzsäure zugesetzt und zwei- bis dreimal in eine mit etwas Wasser beschickte Vorlage destilliert. Das als Trichlorid übergehende Arsen wird in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff gefällt und auf gewogenem Filter bestimmt. Die im Destillationskolben verbleibende Lösung wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, mit Oxalsäure versetzt (20 Teile auf 1 Teil der Sulfide) und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das hierbei ausfallende Antimontrisulfid wird auf gewogenem Filter gesammelt und nach Entziehung des Überschusses an Schwefel durch Schwefelkohlenstoff gewogen. Im Filtrat wird die Oxalsäure durch Erhitzen mit Permanganat zerstört, die ausgeschiedenen Manganoxyde durch Eisenoxydulsalz in Lösung gebracht, das Zinn durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und durch vorsichtiges Glühen in Zinnsäure übergeführt. Die angeführten Beleganalysen weisen gute Ergebnisse der Methode auf.

*Rosenheim.*

**Zur Trennung von Jod, Brom und Chlor,** von C. SCHIERHOLZ. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 1—39.)

1. Eine brauchbare indirekte Methode zur Bestimmung der drei Halogene, wenn keines derselben in zu geringer Menge vorliegt, wobei nur zwei Wägungen nötig sind, beruht darauf, dass zwei gleiche Volumina der zu untersuchenden Lösung abgemessen werden: das eine titriert man mit  $\frac{1}{20}$  Normal-Silbernitrat (verbraucht  $a$  ccm  $\text{AgNO}_3$ ) und wägt den entstandenen Niederschlag ( $b$ ). Das zweite versetzt man mit einigen Gramm Bromkalium, sodann mit  $a$  ccm Silberlösung und wägt nach dem Kochen den Niederschlag ( $c$ ), der alles Jod und Silber, sowie Brom enthält. Aus  $a$ ,  $b$  und  $c$  lässt sich der Gehalt an Jod, Brom und Chlor berechnen.

1. Zur Bestimmung von wenig Brom neben viel Chlor eignet sich eine Methode, welche auf der Fähigkeit beruht, Brom vom Chlor durch Destillation mit Permanganat und Aluminiumsulfat zu trennen. (WHITE, *Chem. News.* 57, 233.)

Das freie Brom wird mit Wasserdampf abdestilliert, der letzte Rest durch etwas verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und alles in verdünntem Ammoniak

wird das Quecksilber als  $\text{HgS}$  ausgefällt, mit Königswasser gelöst, die Lösung genau neutralisiert und  $\text{CO}_2$  durch Kochen ausgetrieben; dann fügt man wenige Tropfen  $\text{NH}_3$  und einen Überschuss der Cyankaliumlösung hinzu und titriert mit Sublimat zurück, bis eine Trübung bestehen bleibt, welche der durch 0,1 ccm derselben Lösung in einem Vergleichsversuch hervorgebrachten entspricht.

*Rich. Meyer.*

**Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Zinn, Antimon, Blei, Kupfer in Legierungen bezw. Aschen,** von M. SCHMIDT und H. DREYER. (*Chem. Ztg.* 16, 696.)

Die Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

*F. W. Schmidt.*

**Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn,** von JOHN CLARK. (*Journ. chem. soc.* 61, 424—431.)

Im Anschlusse an eine frühere Veröffentlichung über die Bestimmung des Arsens mit Eisenchlorid (*Journ. soc. chem. industr.* 10, 444) giebt Verfasser jetzt eine Trennung für Arsen, Antimon und Zinn. Die durch Schwefelwasserstoff gefällten drei Sulfide werden noch feucht vom Filter mit 20% Salzsäure in einen Destillationskolben hineingespült; das am Filter anhaftende wird mit etwas Natronlauge dazugelöst. Alsdann wird ein Überschuss einer Lösung von Eisenchlorid in konzentrierter Salzsäure zugesetzt und zwei- bis dreimal in eine mit etwas Wasser beschickte Vorlage destilliert. Das als Trichlorid übergehende Arsen wird in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff gefällt und auf gewogenem Filter bestimmt. Die im Destillationskolben verbleibende Lösung wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, mit Oxalsäure versetzt (20 Teile auf 1 Teil der Sulfide) und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das hierbei ausfallende Antimontrisulfid wird auf gewogenem Filter gesammelt und nach Entziehung des Überschusses an Schwefel durch Schwefelkohlenstoff gewogen. Im Filtrat wird die Oxalsäure durch Erhitzen mit Permanganat zerstört, die ausgeschiedenen Manganoxyde durch Eisenoxydulsalz in Lösung gebracht, das Zinn durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und durch vorsichtiges Glühen in Zinnsäure übergeführt. Die angeführten Beleganalysen weisen gute Ergebnisse der Methode auf.

*Rosenheim.*

**Zur Trennung von Jod, Brom und Chlor,** von C. SCHIERHOLZ. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 1—39.)

1. Eine brauchbare indirekte Methode zur Bestimmung der drei Halogene, wenn keines derselben in zu geringer Menge vorliegt, wobei nur zwei Wägungen nötig sind, beruht darauf, dass zwei gleiche Volumina der zu untersuchenden Lösung abgemessen werden: das eine titriert man mit  $\frac{1}{20}$  Normal-Silbernitrat (verbraucht  $a$  ccm  $\text{AgNO}_3$ ) und wägt den entstandenen Niederschlag ( $b$ ). Das zweite versetzt man mit einigen Gramm Bromkalium, sodann mit  $a$  ccm Silberlösung und wägt nach dem Kochen den Niederschlag ( $c$ ), der alles Jod und Silber, sowie Brom enthält. Aus  $a$ ,  $b$  und  $c$  lässt sich der Gehalt an Jod, Brom und Chlor berechnen.

1. Zur Bestimmung von wenig Brom neben viel Chlor eignet sich eine Methode, welche auf der Fähigkeit beruht, Brom vom Chlor durch Destillation mit Permanganat und Aluminiumsulfat zu trennen. (WHITE, *Chem. News.* 57, 233.)

Das freie Brom wird mit Wasserdampf abdestilliert, der letzte Rest durch etwas verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und alles in verdünntem Ammoniak

aufgefangen. Über einen ganz aus Glas bestehenden Destillationsapparat siehe das Original.

2. Bei Prüfung der Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Lösungen der Alkalihaloide ergab sich, daß siedende Lösungen etwa vier- bis fünfmal so viel Halogensilber lösten als kalte; auch die Konzentration ist von Einfluß, da bei Verdünnungen von 1:10 bis 1:100 kaum nachweisbare Mengen Silbersalz gelöst werden. Die Löslichkeitsverhältnisse von Chlor- und Jodsalzen weichen sehr voneinander ab, während Bromsalze in der Mitte stehen. Bestimmte Mischungen von Chlor- und Bromalkalilösungen lösen weniger Silbersalz, als jedes einzelne.

3. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Jods wird die Bestimmung als Jodsilber empfohlen, wenn nicht mehr Jod als 1:6—7 Tl. Br.: 1000 Tl. NaCl vorliegen, weil Jodsilber selbst in konzentrierten Kochsalzlösungen ganz unlöslich ist. Bei höherem Gehalt an Brom oder an Jod und Brom ist die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen.

Moraht.

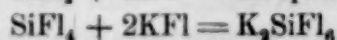
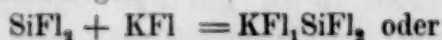
**Die Bindung von Jod durch Stärke**, von G. ROUVIER. (*Compt. rend.* 114, 749.)

Verfasser, der die prozentische Zusammensetzung der Jodstärke zu ermitteln beabsichtigt, wendet sich gegen die Angabe von MYLIUS. (*Ber.* 20, 694), daß bei der Bildung von Jodstärke auf je 4 Atome freies Jod mindestens ein Molekül Jodwasserstoffsäure, oder eines Jodides in der Lösung vorhanden sein müsse, und sucht nachzuweisen, daß die Reaktion auch bei Abwesenheit der Jodwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze eintrete.

Rosenheim.

**Über die Bestimmung des Fluors**, von Ad. CARNOT. (*Compt. rend.* 114, 750—753.)

Ein trockenes Kölbchen wird mit einem innigen Gemisch der zu bestimmenden Substanz mit reinem Quarz (10 Teile Quarz auf 1 Teil Fluor) beschickt und dann ca. 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Das Kölbchen wird unter fortgesetztem Durchleiten eines langsamen trockenen Luft- oder Kohlensäurestromes auf ca. 160° erhitzt. Ein Ableitungsrohr führt in einen zweiten Kolben unter eine kleine Schicht von Quecksilber, über der ca. 20 ccm einer zehnprozentigen Fluorkaliumlösung sich befinden. Nach 1½ bis 2 Stunden ist alles Fluor als Fluorsilicium in Freiheit gesetzt und in der Fluorkaliumlösung nach den Gleichungen



abgeschieden. Der ausgeschiedene Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter abfiltriert und mit 90 % Alkohol gewaschen.  $1 \text{ KFl, SiFl}_2 = 0,34511 \text{ Fl.}$

Rosenheim.

**Über die Bestimmung des Stickstoffs in den Nitraten, den Äthern der Salpetersäure und den Nitroderivaten nach der Methode von KJELDAHL**, von M. L. CHENEL. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 321—327.)

Die Arbeit enthält die Prüfung der von JODLBAUER eingeführten Modifikation der KJELDAHLschen Methode.

Hofmann.

**Über die Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür**, von L. DE SAINT MARTIN. (*Compt. rend.* 114, 1006—1009.)

Vgl. das Original.

Rosenheim.

aufgefangen. Über einen ganz aus Glas bestehenden Destillationsapparat siehe das Original.

2. Bei Prüfung der Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Lösungen der Alkalihaloide ergab sich, daß siedende Lösungen etwa vier- bis fünfmal so viel Halogensilber lösten als kalte; auch die Konzentration ist von Einfluß, da bei Verdünnungen von 1:10 bis 1:100 kaum nachweisbare Mengen Silbersalz gelöst werden. Die Löslichkeitsverhältnisse von Chlor- und Jodsalzen weichen sehr voneinander ab, während Bromsalze in der Mitte stehen. Bestimmte Mischungen von Chlor- und Bromalkalilösungen lösen weniger Silbersalz, als jedes einzelne.

3. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Jods wird die Bestimmung als Jodsilber empfohlen, wenn nicht mehr Jod als 1:6—7 Tl. Br.: 1000 Tl. NaCl vorliegen, weil Jodsilber selbst in konzentrierten Kochsalzlösungen ganz unlöslich ist. Bei höherem Gehalt an Brom oder an Jod und Brom ist die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen.

Moraht.

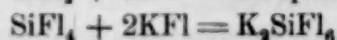
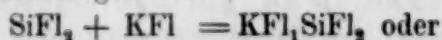
**Die Bindung von Jod durch Stärke**, von G. ROUVIER. (*Compt. rend.* 114, 749.)

Verfasser, der die prozentische Zusammensetzung der Jodstärke zu ermitteln beabsichtigt, wendet sich gegen die Angabe von MYLIUS. (*Ber.* 20, 694), daß bei der Bildung von Jodstärke auf je 4 Atome freies Jod mindestens ein Molekül Jodwasserstoffsäure, oder eines Jodides in der Lösung vorhanden sein müsse, und sucht nachzuweisen, daß die Reaktion auch bei Abwesenheit der Jodwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze eintrete.

Rosenheim.

**Über die Bestimmung des Fluors**, von Ad. CARNOT. (*Compt. rend.* 114, 750—753.)

Ein trockenes Kölbchen wird mit einem innigen Gemisch der zu bestimmenden Substanz mit reinem Quarz (10 Teile Quarz auf 1 Teil Fluor) beschickt und dann ca. 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Das Kölbchen wird unter fortgesetztem Durchleiten eines langsamen trockenen Luft- oder Kohlensäurestromes auf ca. 160° erhitzt. Ein Ableitungsrohr führt in einen zweiten Kolben unter eine kleine Schicht von Quecksilber, über der ca. 20 ccm einer zehnprozentigen Fluorkaliumlösung sich befinden. Nach 1½ bis 2 Stunden ist alles Fluor als Fluorsilicium in Freiheit gesetzt und in der Fluorkaliumlösung nach den Gleichungen



abgeschieden. Der ausgeschiedene Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter abfiltriert und mit 90 % Alkohol gewaschen.  $1 \text{ KFl, SiFl}_2 = 0,34511 \text{ Fl.}$

Rosenheim.

**Über die Bestimmung des Stickstoffs in den Nitraten, den Äthern der Salpetersäure und den Nitroderivaten nach der Methode von KJELDAHL**, von M. L. CHENEL. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 321—327.)

Die Arbeit enthält die Prüfung der von JODLBAUER eingeführten Modifikation der KJELDAHLSchen Methode.

Hofmann.

**Über die Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür**, von L. DE SAINT MARTIN. (*Compt. rend.* 114, 1006—1009.)

Vgl. das Original.

Rosenheim.

**Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes**, von MATTHEW. A. ADAMS.  
(*Journ. chem. soc.* [1892], 310—322.)

Beschreibung eines zu diesen Bestimmungen geeigneten Apparates und einige Notizen über die Genauigkeit der Bestimmungsmethode. Näheres siehe das Original.  
*Rosenheim.*

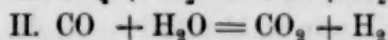
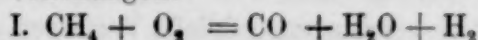
**Reagensrohr zur Hervorrufung von Zonenreaktionen**, von E. BESEMFELDER  
(*Chem. Zt.* 16, 694.)

Der kleine Apparat scheint sehr empfehlenswert zu sein.

*F. W. Schmidt.*

**Struktur und Chemie der Flammen**, von A. SMITHELLS und H. JUGLE.  
(*Journ. chem. soc.* [1892], 204—216.)

Die Untersuchung beschäftigt sich mit der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Verbrennungsgase des inneren Flammenkegels von nicht leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen. Fixiert man über einem Bunsenbrenner oder einem T-Rohr, durch welches man ein Gemisch von Gas und Luft leitet, ein Glasrohr und entzündet das Gas oben, so kann man durch Verminderung der Gas- resp. Steigerung der Luftzufuhr eine Trennung des äußeren und des inneren Flammenkegels erzielen, so daß letzterer sich in das Glasrohr hinabsenkt, wo er unter bestimmten Bedingungen festgehalten werden kann. (Den Apparat siehe im Original.) Die zwischen den beiden Kegeln auftretenden Verbrennungsgase wurden bei  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_7H_{16}$ ,  $C_8H_{18}$  und bei Leuchtgas analysiert. Dieselben bestanden, abgesehen vom Luftstickstoff, hauptsächlich aus CO und  $H_2O$  zum kleineren Teile aus H und  $CO_2$ ; bezüglich des Gleichgewichtszustandes, der sich zwischen diesen vier Gasen, z. B. beim Methan, im Sinne der Gleichungen:



herstellt, konnte die Konstante von DIXON:

$$\frac{CO \times H_2O}{CO_2 \times H_2} = 4$$

annähernd bestätigt werden.

Weitere Versuche in dieser Richtung werden angekündigt. Auch die Flammen von Cyangas,  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $NH_3$ , konnten in zwei getrennte Flammenkegel zerlegt werden.  
*Rich. Meyer.*

**Notiz über die Struktur leuchtender Flammen**, von A. SMITHELLS. (*Journ. chem. soc.* [1892], 217—226.)

An eine ausführliche Rekapitulation der älteren Anschauungen über die chemischen Vorgänge, welche sich in den vier unterscheidbaren Regionen einer leuchtenden Flamme abspielen, schließt sich eine Diskussion des Gegenstandes, welche die Frage auf der Grundlage der für nicht leuchtende Flammen gewonnenen Resultate (s. vor. Ref.) zu beantworten versucht. Die Einzelheiten lassen sich im kurzen Auszuge nicht wiedergeben.  
*Rich. Meyer.*

**Die Leuchtkraft von Gasflammen**, von V. B. LEWES. (*Journ. chem. soc.* [1892], 322—339.)

Zahlreiche analytische Versuche führen den Verfasser zu dem Schlusse, daß das Acetylen, welches in der nicht leuchtenden Flamme nur spurenweise enthalten ist, den eigentlichen Träger der Leuchtkraft der Gasflammen darstellt. Die Ursachen, welche zu einer Aufhebung der Leuchtkraft führen, sind: 1. Die

**Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes**, von MATTHEW. A. ADAMS.  
(*Journ. chem. soc.* [1892], 310—322.)

Beschreibung eines zu diesen Bestimmungen geeigneten Apparates und einige Notizen über die Genauigkeit der Bestimmungsmethode. Näheres siehe das Original.  
*Rosenheim.*

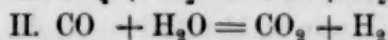
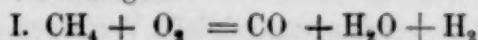
**Reagensrohr zur Hervorrufung von Zonenreaktionen**, von E. BESEMFELDER  
(*Chem. Zt.* 16, 694.)

Der kleine Apparat scheint sehr empfehlenswert zu sein.

*F. W. Schmidt.*

**Struktur und Chemie der Flammen**, von A. SMITHELLS und H. JUGLE.  
(*Journ. chem. soc.* [1892], 204—216.)

Die Untersuchung beschäftigt sich mit der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Verbrennungsgase des inneren Flammenkegels von nicht leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen. Fixiert man über einem Bunsenbrenner oder einem T-Rohr, durch welches man ein Gemisch von Gas und Luft leitet, ein Glasrohr und entzündet das Gas oben, so kann man durch Verminderung der Gas- resp. Steigerung der Luftzufuhr eine Trennung des äußeren und des inneren Flammenkegels erzielen, so daß letzterer sich in das Glasrohr hinabsenkt, wo er unter bestimmten Bedingungen festgehalten werden kann. (Den Apparat siehe im Original.) Die zwischen den beiden Kegeln auftretenden Verbrennungsgase wurden bei  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_7H_{16}$ ,  $C_8H_{18}$  und bei Leuchtgas analysiert. Dieselben bestanden, abgesehen vom Luftstickstoff, hauptsächlich aus CO und  $H_2O$  zum kleineren Teile aus H und  $CO_2$ ; bezüglich des Gleichgewichtszustandes, der sich zwischen diesen vier Gasen, z. B. beim Methan, im Sinne der Gleichungen:



herstellt, konnte die Konstante von DIXON:

$$\frac{CO \times H_2O}{CO_2 \times H_2} = 4$$

annähernd bestätigt werden.

Weitere Versuche in dieser Richtung werden angekündigt. Auch die Flammen von Cyangas,  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $NH_3$ , konnten in zwei getrennte Flammenkegel zerlegt werden.  
*Rich. Meyer.*

**Notiz über die Struktur leuchtender Flammen**, von A. SMITHELLS. (*Journ. chem. soc.* [1892], 217—226.)

An eine ausführliche Rekapitulation der älteren Anschauungen über die chemischen Vorgänge, welche sich in den vier unterscheidbaren Regionen einer leuchtenden Flamme abspielen, schließt sich eine Diskussion des Gegenstandes, welche die Frage auf der Grundlage der für nicht leuchtende Flammen gewonnenen Resultate (s. vor. Ref.) zu beantworten versucht. Die Einzelheiten lassen sich im kurzen Auszuge nicht wiedergeben.  
*Rich. Meyer.*

**Die Leuchtkraft von Gasflammen**, von V. B. LEWES. (*Journ. chem. soc.* [1892], 322—339.)

Zahlreiche analytische Versuche führen den Verfasser zu dem Schlusse, daß das Acetylen, welches in der nicht leuchtenden Flamme nur spurenweise enthalten ist, den eigentlichen Träger der Leuchtkraft der Gasflammen darstellt. Die Ursachen, welche zu einer Aufhebung der Leuchtkraft führen, sind: 1. Die

Einwirkung des Luftsauerstoffes, welcher die Kohlenwasserstoffe verbrennt, ehe sie Acetylen bilden können; 2. der Einfluss des Stickstoffs, welcher die Temperatur, die zur Bildung von Acetylen günstig wäre, erheblich steigert, während, wenn einmal Acetylen gebildet ist, eine noch höhere Temperatur erforderlich ist, um dasselbe wieder zu zersetzen; in diesem Sinne wirken überhaupt indifferente Gase auf die Herabminderung der Leuchtkraft einer Flamme, und die Gegenwart des Stickstoffs ist in dieser Beziehung ein ebenso wesentliches Moment, wie die des Sauerstoffes, bis bei fortgesetzter Verstärkung der Luftzufuhr die oxydierende Wirkung des letzteren die Hauptrolle übernimmt und der Wasserstoff unwirksam wird; 3. der abkühlende Einfluss der Luft. *Rich. Meyer.*

**Über die Leuchtkraft des Leuchtgases,** von GEORGE E. DAVIS. (*Journ. soc. chem. indust.* 11, 412—415. *Rosenheim.*)

**Über die Verunreinigungen des Leuchtgases,** von F. FAIRLEY. (*Journ. soc. chem. ind.* 11, 419—420.)

Verfasser bestimmt den Schwefelgehalt des Gases, indem er dasselbe durch Wasserstoffsuperoxyd leitet und die gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum oder durch Titration mit Natronlauge bestimmt. *Rosenheim.*

**Die Bestimmung des Stickstoffs im Leuchtgas,** von C. H. NEW. (*Journ. soc. chem. ind.* 11, 415—417.)

Verfasser beschreibt die Anordnung eines Apparates, mittelst dessen nach Entfernung aller anderen Bestandteile des Leuchtgases unmittelbar der für die Leuchtkraft bedeutungsvolle Stickstoffgehalt ermittelt wird. *Rosenheim.*

**Über die mutmaßliche Anwesenheit von Kohlenoxydeisen in gewissen Beleuchtungsgasen,** von M. GUNTZ. (*Bull. soc. chim.* 7, 281—282.)

Anlässlich der Beobachtung, dass sich in einigen französischen Städten die Gaslaternen mit Eisenoxyd beschlagen, schließt Verfasser auf die Gegenwart von Kohlenoxydeisen im Leuchtgas, was wohl möglich ist, da überall da, wo diese Erscheinung auftritt, zur Reinigungsmasse metallisches Eisen gegeben wird, die Bedingungen zur Bildung von Kohlenoxydeisen also vorhanden sind. *Hofmann.*

**Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles,** von LEOP. SCHNEIDER. (*Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes.* [1892], 235.)

Zur Bestimmung des Chroms und Mangans im Chromstahl oxydiert Verfasser die in Schwefelsäure gelöste Substanz durch Bleisuperoxyd unter Zusatz von Salpetersäure. Hierdurch wird sowohl das Chrom wie das Mangan in die entsprechende Säure übergeführt. In einer Probe wird nun die Übermangansäure durch Kochen mit Ammoniak zersetzt, nach Abfiltrieren der Trübung und Ansäuerung eine bekannte Menge von Eisenammonsulfat zugesetzt und durch Zurücktitrierung des Überschusses mit Permanganat die durch die Chromsäure oxydierte Menge des Eisensalzes ermittelt. In einer zweiten Probe wirkt Übermangansäure und Chromsäure gemeinsam oxydierend auf Eisenammonsulfat und wird dadurch die Summe beider Säuren erhalten. Die Differenz aus der ersten und zweiten Titration ergibt den Mangangehalt. *Rosenheim.*

**Versuche betreffs Veränderung der chemischen Zusammensetzung ein und desselben Stücks Stahl während der mechanischen Bearbeitung desselben,** von L. RÜRUP. (*Stahl und Eisen* 12, 471.)

Enthält einige Analysen zweier Stahlknüppel in verschiedenen Stadien der Bearbeitung. *Rosenheim.*

Einwirkung des Luftsauerstoffes, welcher die Kohlenwasserstoffe verbrennt, ehe sie Acetylen bilden können; 2. der Einfluss des Stickstoffs, welcher die Temperatur, die zur Bildung von Acetylen günstig wäre, erheblich steigert, während, wenn einmal Acetylen gebildet ist, eine noch höhere Temperatur erforderlich ist, um dasselbe wieder zu zersetzen; in diesem Sinne wirken überhaupt indifferente Gase auf die Herabminderung der Leuchtkraft einer Flamme, und die Gegenwart des Stickstoffs ist in dieser Beziehung ein ebenso wesentliches Moment, wie die des Sauerstoffes, bis bei fortgesetzter Verstärkung der Luftzufuhr die oxydierende Wirkung des letzteren die Hauptrolle übernimmt und der Wasserstoff unwirksam wird; 3. der abkühlende Einfluss der Luft. *Rich. Meyer.*

**Über die Leuchtkraft des Leuchtgases,** von GEORGE E. DAVIS. (*Journ. soc. chem. indust.* 11, 412—415. *Rosenheim.*)

**Über die Verunreinigungen des Leuchtgases,** von F. FAIRLEY. (*Journ. soc. chem. ind.* 11, 419—420.)

Verfasser bestimmt den Schwefelgehalt des Gases, indem er dasselbe durch Wasserstoffsuperoxyd leitet und die gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum oder durch Titration mit Natronlauge bestimmt. *Rosenheim.*

**Die Bestimmung des Stickstoffs im Leuchtgas,** von C. H. NEW. (*Journ. soc. chem. ind.* 11, 415—417.)

Verfasser beschreibt die Anordnung eines Apparates, mittelst dessen nach Entfernung aller anderen Bestandteile des Leuchtgases unmittelbar der für die Leuchtkraft bedeutungsvolle Stickstoffgehalt ermittelt wird. *Rosenheim.*

**Über die mutmaßliche Anwesenheit von Kohlenoxydeisen in gewissen Beleuchtungsgasen,** von M. GUNTZ. (*Bull. soc. chim.* 7, 281—282.)

Anlässlich der Beobachtung, dass sich in einigen französischen Städten die Gaslaternen mit Eisenoxyd beschlagen, schließt Verfasser auf die Gegenwart von Kohlenoxydeisen im Leuchtgas, was wohl möglich ist, da überall da, wo diese Erscheinung auftritt, zur Reinigungsmasse metallisches Eisen gegeben wird, die Bedingungen zur Bildung von Kohlenoxydeisen also vorhanden sind. *Hofmann.*

**Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles,** von LEOP. SCHNEIDER. (*Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes.* [1892], 235.)

Zur Bestimmung des Chroms und Mangans im Chromstahl oxydiert Verfasser die in Schwefelsäure gelöste Substanz durch Bleisuperoxyd unter Zusatz von Salpetersäure. Hierdurch wird sowohl das Chrom wie das Mangan in die entsprechende Säure übergeführt. In einer Probe wird nun die Übermangansäure durch Kochen mit Ammoniak zersetzt, nach Abfiltrieren der Trübung und Ansäuerung eine bekannte Menge von Eisenammonsulfat zugesetzt und durch Zurücktitrierung des Überschusses mit Permanganat die durch die Chromsäure oxydierte Menge des Eisensalzes ermittelt. In einer zweiten Probe wirkt Übermangansäure und Chromsäure gemeinsam oxydierend auf Eisenammonsulfat und wird dadurch die Summe beider Säuren erhalten. Die Differenz aus der ersten und zweiten Titration ergibt den Mangangehalt. *Rosenheim.*

**Versuche betreffs Veränderung der chemischen Zusammensetzung ein und desselben Stücks Stahl während der mechanischen Bearbeitung desselben,** von L. RÜRUP. (*Stahl und Eisen* 12, 471.)

Enthält einige Analysen zweier Stahlknüppel in verschiedenen Stadien der Bearbeitung. *Rosenheim.*

**Genaue Schnellmethode zur Bestimmung des Phosphors in Stahl und Roheisen**, von R. ZIMMERMANN. (*Stahl und Eisen* 12, 524—527.)

Verfasser arbeitet im Anschlusse an frühere Arbeiten von POPPERS (*Zeitschr. anal. Chem.*, 1877 u. 1879) und E. METZ (*Zeitschr. anal. Chem.*, Heft 2, 1891,) ein Verfahren aus, wonach das spezifische Gewicht des aus der Eisenlösung mit Hilfe des Pyknometers gefällten phosphormolybdänsauren Ammons auf einfache Weise ermittelt wird. Hieraus ergibt sich das wirkliche Gewicht  $x$  nach der Formel:

$$x = \frac{S}{S-s}(G-g),$$

n der  $S$  das spezifische Gewicht des Niederschlages,  $s$  das der Lösung,  $G$  das Gewicht des Pyknometers + Lösung + Niederschlag und  $g$  das Gewicht des Pyknometers + Lösung darstellt. Näheres über die Ausführung der Methode ist im Original einzusehen.

Rosenheim.

**Zur Bestimmung von Schwefel im Eisen und Stahl**, von Dr. W. THÖRNER. (*Eisen und Stahl* 12, 527.)

Rosenheim.

**Beitrag zur Bestimmung des Aluminiums im Stahl u. s. w.**, von W. SCHOENEIS. (*Stahl und Eisen* 12, 527.)

5—10 g Bohrspähne werden in einer Platinschale in Salpetersäure 1,2 vollständig gelöst, zur Staubrockene verdampft und bis zur Entfernung der salpetrigen Dämpfe geglüht. Die Oxyde werden im Achatmörser zerrieben, in einer Silberschale mit Kalihydrat geschmolzen und der wässrige Auszug nach Ansäuerung mit Salzsäure durch Ammoniak gefällt.

Rosenheim.

**Über die Bestimmung von Aluminium und Eisen in Gegenwart von Phosphorsäure**, von W. H. KRUG. (*Stahl und Eisen* 12, 470.)

Eine ca. 100 ccm betragende Salpetersäurelösung von 1 g Substanz wird in einem Halbliterkolben durch Molybdänlösung unter Zusatz von Ammoniumnitrat gefällt, nach Absetzen des Niederschlages bis zur Marke des Kolbens verdünnt, die Lösung durch ein trockenes Filter abgegossen und alsdann zwei Proben zu je 200 ccm abpipetiert. Als dann wird etwas festes Ammoniumnitrat zur Lösung zugesetzt und diese unter Abkühlung mit Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag wird abfiltriert in Salzsäure, unter Zusatz von Ammoniumnitrat nochmals gelöst, um dann durch nochmalige Fällung durch Ammoniak in der Kälte Molybdänsäurefrei erhalten zu werden.

Rosenheim.

**Erfahrungen an Schwefelsäure-Konzentrations-Apparaten aus Platingoldkombination im Betrieb**, von W. C. HERRAEUS. (*Separatabdr.*, Hanau a. M.)

Die vom Verfasser angegebene Platingoldkombination, erhalten durch Aufgießen von geschmolzenem Gold auf die über den Schmelzpunkt des Goldes erhitzten Platinbarren und Auswalzen der Barren zu Blech, erweist sich gegen Schwefelsäuren aller Konzentrationen weit widerstandsfähiger als reines Platin.

Rosenheim.

**Bestimmung des Fluors in fossilen und nicht-fossilen Knochen**, von AD. CARNOT. (*Comp. rend.* 114, 1189—1192.)

Der Gehalt fossiler Knochen an Fluorcalcium ist konstant ein bei weitem höherer, als der nicht-fossiler. Ob dieser Umstand Infiltrationen, welche Spuren von alkalischen Fluoriden enthielten, zuzuschreiben ist oder einer Übertragung von Fluorcalcium aus benachbarten Mineralien, müssen weitere Versuche lehren.

Rich. Meyer.

**Genaue Schnellmethode zur Bestimmung des Phosphors in Stahl und Roheisen**, von R. ZIMMERMANN. (*Stahl und Eisen* 12, 524—527.)

Verfasser arbeitet im Anschlusse an frühere Arbeiten von POPPERS (*Zeitschr. anal. Chem.*, 1877 u. 1879) und E. METZ (*Zeitschr. anal. Chem.*, Heft 2, 1891,) ein Verfahren aus, wonach das spezifische Gewicht des aus der Eisenlösung mit Hilfe des Pyknometers gefällten phosphormolybdänsauren Ammons auf einfache Weise ermittelt wird. Hieraus ergibt sich das wirkliche Gewicht  $x$  nach der Formel:

$$x = \frac{S}{S-s}(G-g),$$

n der  $S$  das spezifische Gewicht des Niederschlages,  $s$  das der Lösung,  $G$  das Gewicht des Pyknometers + Lösung + Niederschlag und  $g$  das Gewicht des Pyknometers + Lösung darstellt. Näheres über die Ausführung der Methode ist im Original einzusehen.

Rosenheim.

**Zur Bestimmung von Schwefel im Eisen und Stahl**, von Dr. W. THÖRNER. (*Eisen und Stahl* 12, 527.)

Rosenheim.

**Beitrag zur Bestimmung des Aluminiums im Stahl u. s. w.**, von W. SCHOENEIS. (*Stahl und Eisen* 12, 527.)

5—10 g Bohrspähne werden in einer Platinschale in Salpetersäure 1,2 vollständig gelöst, zur Staubrockene verdampft und bis zur Entfernung der salpetrigen Dämpfe geglüht. Die Oxyde werden im Achatmörser zerrieben, in einer Silberschale mit Kalihydrat geschmolzen und der wässrige Auszug nach Ansäuerung mit Salzsäure durch Ammoniak gefällt.

Rosenheim.

**Über die Bestimmung von Aluminium und Eisen in Gegenwart von Phosphorsäure**, von W. H. KRUG. (*Stahl und Eisen* 12, 470.)

Eine ca. 100 ccm betragende Salpetersäurelösung von 1 g Substanz wird in einem Halbliterkolben durch Molybdänlösung unter Zusatz von Ammoniumnitrat gefällt, nach Absetzen des Niederschlages bis zur Marke des Kolbens verdünnt, die Lösung durch ein trockenes Filter abgegossen und alsdann zwei Proben zu je 200 ccm abpipetiert. Als dann wird etwas festes Ammoniumnitrat zur Lösung zugesetzt und diese unter Abkühlung mit Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag wird abfiltriert in Salzsäure, unter Zusatz von Ammoniumnitrat nochmals gelöst, um dann durch nochmalige Fällung durch Ammoniak in der Kälte Molybdänsäurefrei erhalten zu werden.

Rosenheim.

**Erfahrungen an Schwefelsäure-Konzentrations-Apparaten aus Platingoldkombination im Betrieb**, von W. C. HERRAEUS. (*Separatabdr.*, Hanau a. M.)

Die vom Verfasser angegebene Platingoldkombination, erhalten durch Aufgießen von geschmolzenem Gold auf die über den Schmelzpunkt des Goldes erhitzten Platinbarren und Auswalzen der Barren zu Blech, erweist sich gegen Schwefelsäuren aller Konzentrationen weit widerstandsfähiger als reines Platin.

Rosenheim.

**Bestimmung des Fluors in fossilen und nicht-fossilen Knochen**, von AD. CARNOT. (*Comp. rend.* 114, 1189—1192.)

Der Gehalt fossiler Knochen an Fluorcalcium ist konstant ein bei weitem höherer, als der nicht-fossiler. Ob dieser Umstand Infiltrationen, welche Spuren von alkalischen Fluoriden enthielten, zuzuschreiben ist oder einer Übertragung von Fluorcalcium aus benachbarten Mineralien, müssen weitere Versuche lehren.

Rich. Meyer.

**Über die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas**, von DR. SCHOTT.  
(*Verhand. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeft.* [1892], 161—178.)

Die zahlreichen interessanten Einzelheiten dieser Arbeit können nur aus dem Original ersehen werden.  
Rosenheim.

**Analyse eines farbigen Thones aus Brasilien**, von A. TERREIL. (*Compt. rend.* 114, 983—984.)  
Rosenheim.

**Analysen von Schnee aus der Nachbarschaft chemischer Fabriken und von anderen Orten**, von J. CARTER BELL. (*Journ. soc. chem. indust.* 11, 320.)

Eine Reihe von Analysen ergaben, daß der Schnee in der Nachbarschaft chemischer Fabriken nicht mehr Verunreinigungen (besonders freie Säuren) enthält, als der von anderen Orten.  
Rosenheim.

**Über das Wasser und den Schlamm der Seen von Aiguebelette, Paladru, Nantua und Sylans**, von DUPARC und A. DELEBECQUE. (*Compt. rend.* 114, 984—987.)

Die Arbeit enthält Analysen des Schlammes der Seen im Anschluß an die frühere Publikation über den See, von ANNECY. (*Compt. rend.* 114, 248.)

Rosenheim.

**Die Zusammensetzung des „Hunyadi Janos“-Wassers**, von J. W. BIGGART. (*Journ. soc. chem. indust.* 11, 336.)  
Rosenheim.

**Über die Zusammensetzung der Salzmasse des Schwarzen Meeres**, von S. KOLOTOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 24, 77—89.)

Verfasser analysierte eine Anzahl Wasserproben von verschiedenen Stellen und verschiedenen Tiefen gleicher Orte (Vertikalen) des Schwarzen Meeres und findet, daß der Gehalt an mineralischen Bestandteilen der Salzmasse mit zunehmender Tiefe zunimmt, wobei die Zunahme in verschiedenem Grade erfolgt.

Brauner.

### Mineralogie und Krystallographie.

**Zur Auffassung der chemischen Natur des Grundgebirges**, von H. ROSEN-BUSCH. (*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 49—61.)  
Hofmann.

**Versuche über die Löslichkeit einiger Mineralien**, von G. A. BINDER. (*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 332—343.)

Von den untersuchten Mineralien sind in destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 90° und unter einem gewissen Drucke nach längerer Einwirkung in kleinen wägbaren Mengen, und zwar ohne dabei zersetzt zu werden, die folgenden löslich, resp. zersetzbar: Markasit, Buntkupfererz, Kupferglanz, Manganit, Fluorit. In unwägbaren Mengen waren von weiteren nach obiger Art untersuchten Mineralien löslich: Zinnober, Kuprit, Kryolith.

In kohlensäurehaltigem Wasser, bei 160° unter einem gewissen Drucke, ist nach längerer Einwirkung außer dem Pleonast noch der Epidot zersetzbar, doch nur in Spuren; Pyromorphit allein ergab von dieser Gruppe wägbare Mengen der gelösten Bestandteile. Andalusit ist wahrscheinlich zersetzt worden, ebenso Anorthit.  
Hofmann.

**Bemerkungen über einige Reaktionen zum Bestimmen der Mineralien**, von KONST. THADDEEF. (*Zeitschr. Kryst.* 20, 348—353.)

Zur Prüfung der natürlichen Oxyde des Mangans werden dieselben, fein gepulvert, mit einer Mischung gleicher Teile Schwefelsäure und Wasser aufgekocht

**Über die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas**, von DR. SCHOTT.  
(*Verhand. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeft.* [1892], 161—178.)

Die zahlreichen interessanten Einzelheiten dieser Arbeit können nur aus dem Original ersehen werden.  
Rosenheim.

**Analyse eines farbigen Thones aus Brasilien**, von A. TERREIL. (*Compt. rend.* 114, 983—984.)  
Rosenheim.

**Analysen von Schnee aus der Nachbarschaft chemischer Fabriken und von anderen Orten**, von J. CARTER BELL. (*Journ. soc. chem. indust.* 11, 320.)

Eine Reihe von Analysen ergaben, daß der Schnee in der Nachbarschaft chemischer Fabriken nicht mehr Verunreinigungen (besonders freie Säuren) enthält, als der von anderen Orten.  
Rosenheim.

**Über das Wasser und den Schlamm der Seen von Aiguebelette, Paladru, Nantua und Sylans**, von DUPARC und A. DELEBECQUE. (*Compt. rend.* 114, 984—987)

Die Arbeit enthält Analysen des Schlammes der Seen im Anschluß an die frühere Publikation über den See, von ANNECY. (*Compt. rend.* 114, 248.)

Rosenheim.

**Die Zusammensetzung des „Hunyadi Janos“-Wassers**, von J. W. BIGGART. (*Journ. soc. chem. indust.* 11, 336.)  
Rosenheim.

**Über die Zusammensetzung der Salzmasse des Schwarzen Meeres**, von S. KOLOTOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 24, 77—89.)

Verfasser analysierte eine Anzahl Wasserproben von verschiedenen Stellen und verschiedenen Tiefen gleicher Orte (Vertikalen) des Schwarzen Meeres und findet, daß der Gehalt an mineralischen Bestandteilen der Salzmasse mit zunehmender Tiefe zunimmt, wobei die Zunahme in verschiedenem Grade erfolgt.

Brauner.

### Mineralogie und Krystallographie.

**Zur Auffassung der chemischen Natur des Grundgebirges**, von H. ROSEN-BUSCH. (*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 49—61.)  
Hofmann.

**Versuche über die Löslichkeit einiger Mineralien**, von G. A. BINDER. (*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 332—343.)

Von den untersuchten Mineralien sind in destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 90° und unter einem gewissen Drucke nach längerer Einwirkung in kleinen wägbaren Mengen, und zwar ohne dabei zersetzt zu werden, die folgenden löslich, resp. zersetzbar: Markasit, Buntkupfererz, Kupferglanz, Manganit, Fluorit. In unwägbaren Mengen waren von weiteren nach obiger Art untersuchten Mineralien löslich: Zinnober, Kuprit, Kryolith.

In kohlensäurehaltigem Wasser, bei 160° unter einem gewissen Drucke, ist nach längerer Einwirkung außer dem Pleonast noch der Epidot zersetzbar, doch nur in Spuren; Pyromorphit allein ergab von dieser Gruppe wägbare Mengen der gelösten Bestandteile. Andalusit ist wahrscheinlich zersetzt worden, ebenso Anorthit.  
Hofmann.

**Bemerkungen über einige Reaktionen zum Bestimmen der Mineralien**, von KONST. THADDEEF. (*Zeitschr. Kryst.* 20, 348—353.)

Zur Prüfung der natürlichen Oxyde des Mangans werden dieselben, fein gepulvert, mit einer Mischung gleicher Teile Schwefelsäure und Wasser aufgekocht

und erkalten gelassen, wobei die überstehende Flüssigkeit sich rot bis violett färbt bei: Braunit, Hausmannit, Wad, Psilomelan, Kupferschwärze, Chalkophanit und Lampadit.

Pyrolusit und Manganit erzeugen keine Färbung.

Sodann werden das Verhalten des Dioptas gegen Ammoniak, die Löslichkeit des Gipses in Salzsäure und die von v. KOBELL angegebene Kobaltreaktion mittelst Wasserglaslösung näher untersucht.

Hofmann.

**Über den Fluorgehalt verschiedener natürlicher Phosphate**, von AD.

CARNOT. (*Compt. rend.* 114, 1003—1006.)

Verfasser untersucht nach seiner schon früher veröffentlichten Methode den Fluorgehalt verschiedener natürlicher Phosphate und findet, daß in den krystallisierten Spezies der Fluorgehalt dem des krystallisierten Apatites genau entspricht, in den nicht-krystallisierten niedriger oder überhaupt nicht vorhanden ist. Er folgert daraus, daß das Fluor die Krystallisationsfähigkeit der Phosphate bedinge, wie es schon von DAUBRÉE für andere Mineralien nachgewiesen sei.

Rosenheim.

**Keramohalit von Tenerifa**, von J. HOF. (*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 39—44.)

Hofmann.

**Neue Chloritanalysen**, ausgeführt im Laboratorium des Herrn Prof. E. LUDWIG. (*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 32—38.)

Hofmann.

**Zinkitkrystalle von Franklin, N. J.**, von P. GROSSER. (*Zeitschr. Kryst.* 20, 354—356.)

Die Analyse ergibt die Zusammensetzung:

$\text{ZnO} = 96.20\%$

$\text{MnO} = 3.33\%$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.43\%$

99.96

Hofmann.

**Über eine neue Veröffentlichung, den Melanophlogit betreffend**, von M. GEORGES FRIEDEL. (*Bull. soc. franç. de Min.* 15, 49—58.)

M. BOMBICCI hat in einer Akademie-Sitzung zu Bologna die Ansicht ausgesprochen, der Melanophlogit sei durch eine Art gleichzeitiger, auf Isomorphismus beruhender Krystallisation seiner Komponenten entstanden und ihm die Formel  $\text{SiO}_2 + \frac{1}{18}\text{SO}_4\text{H}_2$  zugewiesen. Verfasser bekämpft diese Anschauung und faßt das Mineral als eine chemische Verbindung auf.

Hofmann.

**Über die künstliche Darstellung verschiedener Mineralien**, von C. FRIEDEL und E. SARASIN. (*Archiv d. Sc. Phys. et Nat. [Genève]* 27, 5—25 und 145—174.)

Die Arbeit liefert wertvolle und interessante Beiträge zur Erkenntnis der Entstehung und Zusammensetzung einer ganzen Reihe von Mineralien. Dieselben wurden unter möglichster Einhaltung der bei der natürlichen Bildung wahrscheinlich obwaltenden Bedingungen synthetisch dargestellt und dann mit den in der Natur vorkommenden in chemischer und krystallographischer Beziehung verglichen. Zum Erhitzen der Reaktionsflüssigkeiten diente ein innen mit Platin bekleidetes hermetisch verschließbares Stahlrohr, welches auf etwa 500° erhitzt werden konnte. Folgende Mineralien wurden dargestellt: Libethenit, Olivenit, Hopeit, Chalcomanit, Phosgenit, Leadhillit und Calcit; bez. der Details muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Von ganz besonderem Interesse sind die im zweiten Teile der Arbeit beschriebenen Silikatsynthesen. Es gelang durch

und erkalten gelassen, wobei die überstehende Flüssigkeit sich rot bis violett färbt bei: Braunit, Hausmannit, Wad, Psilomelan, Kupferschwärze, Chalkophanit und Lampadit.

Pyrolusit und Manganit erzeugen keine Färbung.

Sodann werden das Verhalten des Dioptas gegen Ammoniak, die Löslichkeit des Gipses in Salzsäure und die von v. KOBELL angegebene Kobaltreaktion mittelst Wasserglaslösung näher untersucht.

Hofmann.

**Über den Fluorgehalt verschiedener natürlicher Phosphate**, von AD.

CARNOT. (*Compt. rend.* 114, 1003—1006.)

Verfasser untersucht nach seiner schon früher veröffentlichten Methode den Fluorgehalt verschiedener natürlicher Phosphate und findet, daß in den krystallisierten Spezies der Fluorgehalt dem des krystallisierten Apatites genau entspricht, in den nicht-krystallisierten niedriger oder überhaupt nicht vorhanden ist. Er folgert daraus, daß das Fluor die Krystallisationsfähigkeit der Phosphate bedinge, wie es schon von DAUBRÉE für andere Mineralien nachgewiesen sei.

Rosenheim.

**Keramohalit von Tenerifa**, von J. HOF. (*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 39—44.)

Hofmann.

**Neue Chloritanalysen**, ausgeführt im Laboratorium des Herrn Prof. E. LUDWIG. (*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 32—38.)

Hofmann.

**Zinkitkrystalle von Franklin, N. J.**, von P. GROSSER. (*Zeitschr. Kryst.* 20, 354—356.)

Die Analyse ergibt die Zusammensetzung:

$\text{ZnO} = 96.20\%$

$\text{MnO} = 3.33\%$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.43\%$

99.96

Hofmann.

**Über eine neue Veröffentlichung, den Melanophlogit betreffend**, von M. GEORGES FRIEDEL. (*Bull. soc. franç. de Min.* 15, 49—58.)

M. BOMBICCI hat in einer Akademie-Sitzung zu Bologna die Ansicht ausgesprochen, der Melanophlogit sei durch eine Art gleichzeitiger, auf Isomorphismus beruhender Krystallisation seiner Komponenten entstanden und ihm die Formel  $\text{SiO}_2 + \frac{1}{18}\text{SO}_4\text{H}_2$  zugewiesen. Verfasser bekämpft diese Anschauung und faßt das Mineral als eine chemische Verbindung auf.

Hofmann.

**Über die künstliche Darstellung verschiedener Mineralien**, von C. FRIEDEL und E. SARASIN. (*Archiv d. Sc. Phys. et Nat. [Genève]* 27, 5—25 und 145—174.)

Die Arbeit liefert wertvolle und interessante Beiträge zur Erkenntnis der Entstehung und Zusammensetzung einer ganzen Reihe von Mineralien. Dieselben wurden unter möglichster Einhaltung der bei der natürlichen Bildung wahrscheinlich obwaltenden Bedingungen synthetisch dargestellt und dann mit den in der Natur vorkommenden in chemischer und krystallographischer Beziehung verglichen. Zum Erhitzen der Reaktionsflüssigkeiten diente ein innen mit Platin bekleidetes hermetisch verschließbares Stahlrohr, welches auf etwa 500° erhitzt werden konnte. Folgende Mineralien wurden dargestellt: Libethenit, Olivenit, Hopeit, Chalcomanit, Phosgenit, Leadhillit und Calcit; bez. der Details muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Von ganz besonderem Interesse sind die im zweiten Teile der Arbeit beschriebenen Silikatsynthesen. Es gelang durch

Erhitzen von Kali, Thonerde, Kieselsäure und Wasser in verschiedenen Verhältnissen und bei wechselnden Temperaturen Quarz- und Tridymitkrystalle aus der Mutterlauge zu isolieren; bei der Bildung der ersteren traten zu gleicher Zeit rhomboedrische Lamellen auf, welche bei Modifikation der Versuchsbedingungen in vorwiegender Menge erhalten wurden und sich sowohl chemisch wie physikalisch als Orthoklas charakterisierten. Durch Erhitzen von Kieselsäure, Natron und Thonerde wurden Analcim und Albit erhalten; bei Zusatz von Chlorkalium trat daneben Orthoklas auf. Ferner wurde dargestellt ein krystallisiertes Kalium-Berylliumsilikat. Auf Grund theoretischer Erwägungen über die Zusammensetzung der Zeolithe wurde die Überführung des Laumontits in Analcim ausgeführt und daneben ein Mineral erhalten, welches sich von Mesotyp wenig unterscheidet. Schliesslich konnte durch Einwirkung von Kieselflussäure auf Aluminiumsilikat künstlicher Topas, wenn auch nicht ganz rein, erhalten werden.

Rich. Meyer.

**Über die Bormio-Thermen und eine Art von Dolomitbildung,** von C. OCHSENIUS. (*Chem. Zt.* 16, 183.) F. W. Schmidt.

**Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus V,** von J. W. RETGERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 267—322.)

Verfasser sucht die über den Einfluss fremder Substanzen in der Lösung auf die Form, die Reinheit und die Grösse der ausgeschiedenen Krystalle gemachten Erfahrungen zu vermehren und unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen. Als Beobachtungsmaterial dienen die Alkalihaloidsalze. Der richtige wissenschaftliche Angriff auf das Problem der Formbeeinflussung würde nach dem Verfasser nur in der Untersuchung der Unterschiede bestehen, welche in der Kapillarattraktion der verschiedenen Krystallflächen zu den verschieden zusammengesetzten Lösungen vorhanden sind.

Hofmann.

**Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus VI,** von J. W. RETGERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 385—405.)

Im ersten Teile dieser Abhandlung weist der Verfasser das von O. LEHMANN (*Zeitschr. Kryst.* 8, 438) entdeckte Mischungsvermögen des Salmiaks mit den Chloriden der Schwermetalle Fe, Ni, Co, Mn, Cd als eine vereinzelt dastehende Erscheinung nach, welche mit dem Isomorphismus nicht im geringsten Zusammenhange steht.

Im zweiten Teile hält er die früher (*diese Zeitschr.* 8, 92) ausgesprochene Ansicht, dass Tellur mit Selen und Schwefel nicht isomorph sei und daher im periodischen Systeme vielleicht zwischen Ruthenium und Osmium zu stellen sei aufrecht, indem er die von MUTMANN (*diese Zeitschr.* 8, 396) gemachten Einwände für nicht beweiskräftig erklärt.

Hofmann.

**Beobachtungen über die Bildung von Mischkrystallen,** von H. BEHRENS. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 10, 57.)

Es wurden Doppelsalze von Mercurirhodanid mit den Sulfocyanaten des Zinks, Cadmiums, Kobalts und Nickels, von Silberchromat mit Silbersulfat, sowie Mischkrystalle von Phosphaten und Arsenaten vom Typus  $\text{NH}_4\text{MgRO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  chemisch und krystallographisch untersucht.

F. W. Schmidt.

Erhitzen von Kali, Thonerde, Kieselsäure und Wasser in verschiedenen Verhältnissen und bei wechselnden Temperaturen Quarz- und Tridymitkrystalle aus der Mutterlauge zu isolieren; bei der Bildung der ersteren traten zu gleicher Zeit rhomboedrische Lamellen auf, welche bei Modifikation der Versuchsbedingungen in vorwiegender Menge erhalten wurden und sich sowohl chemisch wie physikalisch als Orthoklas charakterisierten. Durch Erhitzen von Kieselsäure, Natron und Thonerde wurden Analcim und Albit erhalten; bei Zusatz von Chlorkalium trat daneben Orthoklas auf. Ferner wurde dargestellt ein krystallisiertes Kalium-Berylliumsilikat. Auf Grund theoretischer Erwägungen über die Zusammensetzung der Zeolithe wurde die Überführung des Laumontits in Analcim ausgeführt und daneben ein Mineral erhalten, welches sich von Mesotyp wenig unterscheidet. Schliesslich konnte durch Einwirkung von Kieselflussäure auf Aluminiumsilikat künstlicher Topas, wenn auch nicht ganz rein, erhalten werden.

Rich. Meyer.

**Über die Bormio-Thermen und eine Art von Dolomitbildung,** von C. OCHSENIUS. (*Chem. Zt.* 16, 183.) F. W. Schmidt.

**Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus V,** von J. W. RETGERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 267—322.)

Verfasser sucht die über den Einfluss fremder Substanzen in der Lösung auf die Form, die Reinheit und die Grösse der ausgeschiedenen Krystalle gemachten Erfahrungen zu vermehren und unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen. Als Beobachtungsmaterial dienen die Alkalihaloidsalze. Der richtige wissenschaftliche Angriff auf das Problem der Formbeeinflussung würde nach dem Verfasser nur in der Untersuchung der Unterschiede bestehen, welche in der Kapillarattraktion der verschiedenen Krystallflächen zu den verschieden zusammengesetzten Lösungen vorhanden sind.

Hofmann.

**Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus VI,** von J. W. RETGERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 385—405.)

Im ersten Teile dieser Abhandlung weist der Verfasser das von O. LEHMANN (*Zeitschr. Kryst.* 8, 438) entdeckte Mischungsvermögen des Salmiaks mit den Chloriden der Schwermetalle Fe, Ni, Co, Mn, Cd als eine vereinzelt dastehende Erscheinung nach, welche mit dem Isomorphismus nicht im geringsten Zusammenhange steht.

Im zweiten Teile hält er die früher (*diese Zeitschr.* 8, 92) ausgesprochene Ansicht, dass Tellur mit Selen und Schwefel nicht isomorph sei und daher im periodischen Systeme vielleicht zwischen Ruthenium und Osmium zu stellen sei aufrecht, indem er die von MUTMANN (*diese Zeitschr.* 8, 396) gemachten Einwände für nicht beweiskräftig erklärt.

Hofmann.

**Beobachtungen über die Bildung von Mischkrystallen,** von H. BEHRENS. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 10, 57.)

Es wurden Doppelsalze von Mercurirhodanid mit den Sulfocyanaten des Zinks, Cadmiums, Kobalts und Nickels, von Silberchromat mit Silbersulfat, sowie Mischkrystalle von Phosphaten und Arsenaten vom Typus  $\text{NH}_4\text{MgRO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  chemisch und krystallographisch untersucht.

F. W. Schmidt.

## Bücherschau.

**Jahrbuch der Chemie**, Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie, herausgegeben von RICHARD MEYER. 1. Jahrgang. 1891. Frankfurt a. M. Verlag von H. Bechhold. Preis M. 12.—.

Es liegt der erste Jahrgang eines Werkes vor, dessen Zweck ist, in zusammenhängenden Aufsätzen über die wichtigsten Fortschritte der Chemie jeweils des verflossenen Jahres zu berichten. Die einzelnen Kapitel sind von einer Reihe von Mitarbeitern bearbeitet worden, und zwar wird berichtet über die Fortschritte in den Kapiteln: Physikalische Chemie von W. NERNST, Anorganische Chemie von GERHARD KRÜSS, Organische Chemie von C. A. BISCHOFF, Physiologische Chemie von F. RÖHMANN, Pharmaceutische Chemie von H. BECKURTS, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel von H. BECKURTS, Agrikulturchemie von M. MÄRKER und L. BÜHRING, Metallurgie von E. F. DÜRRE, Anorganisch-chemische Technik von C. HÄUSSERMANN, Explosivstoffe von C. HÄUSSERMANN, Technologie der Kohlehydrate und Gärungsgewerbe von M. MÄRKER und L. BÜHRING, Technologie der Fette von R. BENEDIKT, Teer- und Farbenchemie von RICHARD MEYER und Photographie von J. M. EDER und E. VALENTA. — Das Jahrbuch ist nicht umfangreich und giebt einen Gesamtüberblick über die Fortschritte in unserer Disziplin; hierdurch eignet es sich zur Lektüre und ist auch nicht als Nachschlagebuch über alle ausgeführten Untersuchungen bestimmt. Somit ist der neue Bericht nicht als Konkurrenz für schon bestehende Jahresberichte, welche wie derjenige von FITTICA unentbehrlich bleiben werden, zu betrachten. Erstaunlich ist die schnelle Herausgabe des MEYERSCHEN Jahrbuches, das als Bericht über die Arbeiten des Jahres 1891 schon im Mai 1892 fertig zur Versendung kam.

*Krüs.*

**Lehrbuch der anorganischen Chemie**, mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie von J. LORSCH. 12. Aufl. Herausgegeben von H. HOVESTADT. Freiburg i. B. Herdersche Verlagshandlung. 1892. Preis M. 4.—.

In dieser neuen Auflage des LORSCHSCHEN Lehrbuches ist mehr als in früheren Auflagen dieses Werkes der allgemeinen Chemie Rechnung getragen, was der schnellen Entwicklung dieser Disziplin entspricht. Ferner sind Bezeichnungen wie Hydriumsulfat, Hydriumnitrat, deren Einbürgerung LORSCH erwartete, von HOVESTADT fallen gelassen. Das LORSCH-HOVESTADTSCHES Werk hat sich vor allem an vielen Realgymnasien eingebürgert. Dafs zur Zeit die 12. Auflage herausgegeben wird, ist ein beredtes Zeichen für den Wert des Buches.

*Krüs.*

**Leitfaden der Chemie**, 1. Teil. Anorganische Chemie, von DR. H. BAUMHAUER. 2. Aufl. Freiburg im Breisgau. 1892. Herdersche Verlagshandlung. Preis M. 1.50.

Dieser kurze Leitfaden ist für solche Schulen bestimmt, in denen die Chemie die Stelle einer Hilfswissenschaft einnimmt; vornehmlich sind die Bedürfnisse der landwirtschaftlichen Chemie und zwar in kurzer, übersichtlicher Weise berücksichtigt.

*Krüs.*

**Die Verwendung des Chilisalpeters zur Düngung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen**, von Prof. DR. PAUL WAGNER. 2. Aufl. Frankfurt a. M. 1892.

## Bücherschau.

**Jahrbuch der Chemie**, Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie, herausgegeben von RICHARD MEYER. 1. Jahrgang. 1891. Frankfurt a. M. Verlag von H. Bechhold. Preis M. 12.—.

Es liegt der erste Jahrgang eines Werkes vor, dessen Zweck ist, in zusammenhängenden Aufsätzen über die wichtigsten Fortschritte der Chemie jeweils des verflossenen Jahres zu berichten. Die einzelnen Kapitel sind von einer Reihe von Mitarbeitern bearbeitet worden, und zwar wird berichtet über die Fortschritte in den Kapiteln: Physikalische Chemie von W. NERNST, Anorganische Chemie von GERHARD KRÜSS, Organische Chemie von C. A. BISCHOFF, Physiologische Chemie von F. RÖHMANN, Pharmaceutische Chemie von H. BECKURTS, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel von H. BECKURTS, Agrikulturchemie von M. MÄRKER und L. BÜHRING, Metallurgie von E. F. DÜRRE, Anorganisch-chemische Technik von C. HÄUSSERMANN, Explosivstoffe von C. HÄUSSERMANN, Technologie der Kohlehydrate und Gärungsgewerbe von M. MÄRKER und L. BÜHRING, Technologie der Fette von R. BENEDIKT, Teer- und Farbenchemie von RICHARD MEYER und Photographie von J. M. EDER und E. VALENTA. — Das Jahrbuch ist nicht umfangreich und giebt einen Gesamtüberblick über die Fortschritte in unserer Disziplin; hierdurch eignet es sich zur Lektüre und ist auch nicht als Nachschlagebuch über alle ausgeführten Untersuchungen bestimmt. Somit ist der neue Bericht nicht als Konkurrenz für schon bestehende Jahresberichte, welche wie derjenige von FITTICA unentbehrlich bleiben werden, zu betrachten. Erstaunlich ist die schnelle Herausgabe des MEYERSCHEN Jahrbuches, das als Bericht über die Arbeiten des Jahres 1891 schon im Mai 1892 fertig zur Versendung kam.

*Krüs.*

**Lehrbuch der anorganischen Chemie**, mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie von J. LORSCH. 12. Aufl. Herausgegeben von H. HOVESTADT. Freiburg i. B. Herdersche Verlagshandlung. 1892. Preis M. 4.—.

In dieser neuen Auflage des LORSCHSCHEN Lehrbuches ist mehr als in früheren Auflagen dieses Werkes der allgemeinen Chemie Rechnung getragen, was der schnellen Entwicklung dieser Disziplin entspricht. Ferner sind Bezeichnungen wie Hydriumsulfat, Hydriumnitrat, deren Einbürgerung LORSCH erwartete, von HOVESTADT fallen gelassen. Das LORSCH-HOVESTADTSCHES Werk hat sich vor allem an vielen Realgymnasien eingebürgert. Dafs zur Zeit die 12. Auflage herausgegeben wird, ist ein beredtes Zeichen für den Wert des Buches.

*Krüs.*

**Leitfaden der Chemie**, 1. Teil. Anorganische Chemie, von DR. H. BAUMHAUER. 2. Aufl. Freiburg im Breisgau. 1892. Herdersche Verlagshandlung. Preis M. 1.50.

Dieser kurze Leitfaden ist für solche Schulen bestimmt, in denen die Chemie die Stelle einer Hilfswissenschaft einnimmt; vornehmlich sind die Bedürfnisse der landwirtschaftlichen Chemie und zwar in kurzer, übersichtlicher Weise berücksichtigt.

*Krüs.*

**Die Verwendung des Chilisalpeters zur Düngung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen**, von Prof. DR. PAUL WAGNER. 2. Aufl. Frankfurt a. M. 1892.

**Wie wirkt das schwefelsaure Ammoniak im Vergleich zum Chilisalpeter?**

VON P. WAGNER. Frankfurt a. M. 1892. Selbstverlag.

**Die Stickstoffdüngung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen,** von Prof.

DR. P. WAGNER unter Mitwirkung von DR. R. DORSCH. Berlin. Verlag von Paul Parey. 1892.

**Handbuch der anorganischen Chemie,** unter Mitwirkung von GADEBUSCH, HAITINGER, LORENZ, NERNST, PHILIPP, SCHELLBACH, VON SOMMARUGA, STAVENHAGEN, ZEISEL, herausgegeben von O. DAMMER. I. Band. Stuttgart, Verlag von F. Enke. 1892. Preis M. 20.—.

Der erste Band eines neuen, ausführlichen Lehrbuches der anorganischen Chemie ist erschienen, und es ist ersichtlich, daß der Herausgeber ein ähnliches Werk für unsere Disziplin schaffen will, wie die organische Chemie ein solches im BEILSTEINSCHEN Handbuch besitzt. Der II. und III. Band sollen im Laufe dieses Jahres folgen und somit ein umfangreiches Handbuch unserer Disziplin innerhalb sehr kurzer Zeit erscheinen; das ist ein großer Vorteil, welchen dieses Werk haben wird. Dasselbe enthält in möglichst knapper Form dasjenige, was auf dem Gebiete der anorganischen Chemie sicher bekannt ist, beiläufige Angaben sollen ferngehalten werden. Wieweit letzteres durchgeführt wurde, ist aus dem vorliegenden ersten Bande noch nicht vollständig zu ersehen, weshalb Referent mit Spannung dem Schluß des Werkes entgegensieht, welcher die spezielle Chemie der meisten Elemente bringt. Ein so ausführliches Handbuch soll ja vornehmlich dem wissenschaftlich arbeitenden Chemiker von Nutzen sein; deshalb ist es zu wünschen, daß beiläufige Beobachtungen, die häufig bei ferneren Untersuchungen von Wert sein können, nicht zu weitgehend fortgelassen werden.

Der erste Band wird durch einen größeren, vorzüglich abgefaßten Abschnitt über die allgemeine Chemie von W. NERNST eröffnet. *Krü/s.*

**Wie wirkt das schwefelsaure Ammoniak im Vergleich zum Chilisalpeter?**

VON P. WAGNER. Frankfurt a. M. 1892. Selbstverlag.

**Die Stickstoffdüngung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen,** von Prof.

DR. P. WAGNER unter Mitwirkung von DR. R. DORSCH. Berlin. Verlag von Paul Parey. 1892.

**Handbuch der anorganischen Chemie,** unter Mitwirkung von GADEBUSCH, HAITINGER, LORENZ, NERNST, PHILIPP, SCHELLBACH, VON SOMMARUGA, STAVENHAGEN, ZEISEL, herausgegeben von O. DAMMER. I. Band. Stuttgart, Verlag von F. Enke. 1892. Preis M. 20.—.

Der erste Band eines neuen, ausführlichen Lehrbuches der anorganischen Chemie ist erschienen, und es ist ersichtlich, daß der Herausgeber ein ähnliches Werk für unsere Disziplin schaffen will, wie die organische Chemie ein solches im BEILSTEINSCHEN Handbuch besitzt. Der II. und III. Band sollen im Laufe dieses Jahres folgen und somit ein umfangreiches Handbuch unserer Disziplin innerhalb sehr kurzer Zeit erscheinen; das ist ein großer Vorteil, welchen dieses Werk haben wird. Dasselbe enthält in möglichst knapper Form dasjenige, was auf dem Gebiete der anorganischen Chemie sicher bekannt ist, beiläufige Angaben sollen ferngehalten werden. Wieweit letzteres durchgeführt wurde, ist aus dem vorliegenden ersten Bande noch nicht vollständig zu ersehen, weshalb Referent mit Spannung dem Schluß des Werkes entgegensieht, welcher die spezielle Chemie der meisten Elemente bringt. Ein so ausführliches Handbuch soll ja vornehmlich dem wissenschaftlich arbeitenden Chemiker von Nutzen sein; deshalb ist es zu wünschen, daß beiläufige Beobachtungen, die häufig bei ferneren Untersuchungen von Wert sein können, nicht zu weitgehend fortgelassen werden.

Der erste Band wird durch einen größeren, vorzüglich abgefaßten Abschnitt über die allgemeine Chemie von W. NERNST eröffnet. *Krü/s.*

## Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

Die Salze sind unter den betreffenden Metallen angeführt.

### A.

- Absorption d. Gase durch Flüssigkeiten (L. M. Winkler) 325 R.
- Absorptionskoeffizient der Gase, Berechnung derselben nach Bunsen, Kritik von Henrich 458 R.
- Absorptionsspektren von gefärbten Salzen, deren Abhängigkeit von der Temperatur 112, nach Feufsner 114 C, nach Melde 114 C. — Methode der Messung nach Krüfs 114.
- Absorptionsspektrum von Kupfersalzen in wässriger Lösung (T. Ewan) 458 R.
- Aether, Lösungsmittel für Eisenrhodanid (H. Moraht) 212.
- Affinitätsgröfse d. Basen, Best. auf spektrophotometrischem Wege nach E. Lellmann u. H. Groß 105 C.
- Alkalimetalle, Einw. auf Borsäure (H. Moissan) 328 R.
- Allotropie d. amoph. Kohlenstoffs (W. Luzi) 385 R.
- Aluminium, Best. im Stahl (W. Schöneis) 475 R.
- Best. nach Glaser (B. H. Gibbins) 389 R.
- neben Eisen- und Phosphorsäure (W. H. Krug) 392 R, 475 R.
- Spez. Wärme (J. W. Richards) 386 R.
- Verhalten gegen Flüssigkeiten (G. Lunge) 393 R.
- Verwendbarkeit zu Feldflaschen (G. Lunge u. E. Schmid) 258 R.
- Aluminiumsulfid (H. N. Warren) 386 R.
- Amblygonit, Zusammensetzung nach Penfield 342 C, nach Rammelsberg 342.
- Amine, Einw. ders. auf Trirhodanide des Chroms (O. Nordenskjöld) 139.
- Ammoniak, Einw. auf Jodoplatin-diaminverb. nach Cleve 65 C.
- Ammoniakgehalt im Regenwasser u. d. Atmosphäre (A. Muntz) 260 R.
- Ammoniakverb. von Borbromid u. -jodid (A. Besson) 385 R.
- Ammoniumchlorid, Einw. auf Silikate (F. W. Clarke u. E. A. Schneider) 345.
- Ammoniumchromate zur Darstellung von Ammoniumprotoxyden oder Trihydrazinen u. s. w. (M. E. Maumené) 387 R.
- Ammoniumchromodiaminrhodanidrhodanat (O. Nordenskjöld) 130. Verhalten gegen Anilin 132. Jodid desselben 130.
- Ammonium(triamon.)fluoxyperrnolybdat (A. Piccini) 61.
- Ammoniumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 33, 46.
- Ammoniummolybdat, saures, als Doppelsalz aufgefaßt nach Blomstrand, Zus. 23.
- Ammoniummonomolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 40.
- Ammoniumnatriumtetramolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 42, 45.
- Ammoniumpalladiumchlorür s. u. Palladium.
- Ammoniumsalze, Einw. auf Kaliummanganat (J. W. Retgers) 388 R.
- Ammoniumnitrat, Explosionsfähigkeit (C. A. Lobry de Bruyn) 393 R.
- Ammoniumthiosulfat, Verb. mit Kupferjodür (E. Brun) 468 R.
- Antimon, Best. (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.

## Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

Die Salze sind unter den betreffenden Metallen angeführt.

### A.

- Absorption d. Gase durch Flüssigkeiten (L. M. Winkler) 325 R.
- Absorptionskoeffizient der Gase, Berechnung derselben nach Bunsen, Kritik von Henrich 458 R.
- Absorptionsspektren von gefärbten Salzen, deren Abhängigkeit von der Temperatur 112, nach Feufsner 114 C, nach Melde 114 C. — Methode der Messung nach Krüfs 114.
- Absorptionsspektrum von Kupfersalzen in wässriger Lösung (T. Ewan) 458 R.
- Aether, Lösungsmittel für Eisenrhodanid (H. Moraht) 212.
- Affinitätsgröfse d. Basen, Best. auf spektrophotometrischem Wege nach E. Lellmann u. H. Groß 105 C.
- Alkalimetalle, Einw. auf Borsäure (H. Moissan) 328 R.
- Allotropie d. amoph. Kohlenstoffs (W. Luzi) 385 R.
- Aluminium, Best. im Stahl (W. Schöneis) 475 R.
- Best. nach Glaser (B. H. Gibbins) 389 R.
- neben Eisen- und Phosphorsäure (W. H. Krug) 392 R, 475 R.
- Spez. Wärme (J. W. Richards) 386 R.
- Verhalten gegen Flüssigkeiten (G. Lunge) 393 R.
- Verwendbarkeit zu Feldflaschen (G. Lunge u. E. Schmid) 258 R.
- Aluminiumsulfid (H. N. Warren) 386 R.
- Amblygonit, Zusammensetzung nach Penfield 342 C, nach Rammelsberg 342.
- Amine, Einw. ders. auf Trirhodanide des Chroms (O. Nordenskjöld) 139.
- Ammoniak, Einw. auf Jodoplatin-diaminverb. nach Cleve 65 C.
- Ammoniakgehalt im Regenwasser u. d. Atmosphäre (A. Muntz) 260 R.
- Ammoniakverb. von Borbromid u. -jodid (A. Besson) 385 R.
- Ammoniumchlorid, Einw. auf Silikate (F. W. Clarke u. E. A. Schneider) 345.
- Ammoniumchromate zur Darstellung von Ammoniumprotoxyden oder Trihydrazinen u. s. w. (M. E. Maumené) 387 R.
- Ammoniumchromodiaminrhodanidrhodanat (O. Nordenskjöld) 130. Verhalten gegen Anilin 132. Jodid desselben 130.
- Ammonium(triamon.)fluoxyperrnolybdat (A. Piccini) 61.
- Ammoniumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 33, 46.
- Ammoniummolybdat, saures, als Doppelsalz aufgefaßt nach Blomstrand, Zus. 23.
- Ammoniummonomolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 40.
- Ammoniumnatriumtetramolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 42, 45.
- Ammoniumpalladiumchlorür s. u. Palladium.
- Ammoniumsalze, Einw. auf Kaliummanganat (J. W. Retgers) 388 R.
- Ammoniumnitrat, Explosionsfähigkeit (C. A. Lobry de Bruyn) 393 R.
- Ammoniumthiosulfat, Verb. mit Kupferjodür (E. Brun) 468 R.
- Antimon, Best. (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.

- Antimon, Best. d. Elektrolyse bei Gegenwart von Kupfer (W. Hampe) 390 R.
- Trennung von Arsen u. Zinn, durch Eisenchlorür u. Oxalsäure (C. Clark) 471 R.
- — von Zinn, Blei und Kupfer (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.
- Doppelhalogenide (Ch. C. Saunders) 463 R.
- Antimonit, saures des Brennkatechins (M. H. Causse) 466 R.
- Antimonmineralien. Unters. (Ad. Carnot) 395 R.
- Antimontrichlorid; Zersetz. desselben in gesättigten Lösungen von Chlornatrium (M. H. Causse) 256 R.
- Apparat z. Best. d. Dampfdichte d. Jods in fremden Gasen (Edm. Thiele) 279. 283.
- zur Best. von Gasen, die von Kupferoxyd während der Reduktion desselben eingeschlossen werden (Th. W. Richards) 197.
- zum Filtrieren u. Dekantieren (W. Saulmann) 391 R.
- zur Hervorrufung von Zonenreaktionen (E. Besemfelder) 473 R.
- zur indir. Best. der Dampf-Tension (C. A. Lobry de Bruyn) 391 R.
- zur Trennung der Halogene nach Jannasch und Aschoff 145, nach Friedheim und Meyer 419.
- zur Untersuchung der gefärbten Salpetersäuren (L. Marchlewski) 373. 375.
- zur Veranschaulichung von Kohlenstaubexplosion (T. E. Thorpe) 320.
- Gas- für Laboratorien (A. Burge-meister) 391 R.
- Apparate für Vorlesungen (J. Habermann) 469 R.
- Arsen, Trennung von Antimon u. Zinn durch Eisenchlorid und Oxalsäure (J. Clark) 471 R.
- Verflüchtig. als Arsenwasserstoff (F. W. Schmidt) 353.
- Best. im Zinkstaub (F. W. Schmidt) 354, unter Zusatz von Zinnchlorür (F. W. Schmidt) 357.
- Arsencyanür, Darst., Eigenschaft (E. Guerne) 465 R.
- Arsenkies, Krystallf. und Konstitution (Mats Weibull) 331 R.
- Arsensäure, Trennung von Chlor, Natrium, Quecksilber, Salpetersäure (K. Haak) 390 R.
- Arsenwasserstoff s. Arsen.
- Verhalten gegen Silbernitrat (F. W. Schmidt) 359.
- Arsenwolframsäure, n. Kehrman, Fremery, Gibbs 425 C.
- Asbest z. Filtrieren (W. P. Barba) 391 R.
- Atmosphäre, Ammoniakgehalt ders. (A. Muntz) 259 R.
- Atomgewichte, Beziehungen ders. (H. Adkins) 384 R.
- Atomgewicht, Bezieh. zum Magnetismus (P. Bachmetjew) 325 R.
- B.**
- Baryum, Verb. mit Stickstoff (Maquenne) 255 R.
- Baryumchromodiaminrhodanid-rhodanat (O. Nordenskjöld) 134.
- Baryumnatriumhexamolybdänpentajodat (C. W. Blomstrand) 37.
- Baryumsuperoxyd u. Schwefelsäure zur Bestimmung des Broms 410 C.
- Verhalten gegen Metallsalze (H. Kwasnick) 255 R.
- Barytgruppe, Trennung derselben (A. Grittner) 261 R.
- Basen, Best. deren Affinitätsgrößen auf spektrophotom. Wege nach E. Lellmann und H. Grofs, 105 C.
- Berlinerblau, Zusammensetzung nach Claisen 212 C.
- Bessemerbirne z. Bleiverarbeitung (B. Rösing) 394 R.
- Blei, Best. (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.
- Doppelhalogenide (Ch. H. Herty) 463 R.

- Antimon, Best. d. Elektrolyse bei Gegenwart von Kupfer (W. Hampe) 390 R.
- Trennung von Arsen u. Zinn, durch Eisenchlorür u. Oxalsäure (C. Clark) 471 R.
- — von Zinn, Blei und Kupfer (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.
- Doppelhalogenide (Ch. C. Saunders) 463 R.
- Antimonit, saures des Brennkatechins (M. H. Causse) 466 R.
- Antimonmineralien. Unters. (Ad. Carnot) 395 R.
- Antimontrichlorid; Zersetz. desselben in gesättigten Lösungen von Chlornatrium (M. H. Causse) 256 R.
- Apparat z. Best. d. Dampfdichte d. Jods in fremden Gasen (Edm. Thiele) 279. 283.
- zur Best. von Gasen, die von Kupferoxyd während der Reduktion desselben eingeschlossen werden (Th. W. Richards) 197.
- zum Filtrieren u. Dekantieren (W. Saulmann) 391 R.
- zur Hervorrufung von Zonenreaktionen (E. Besemfelder) 473 R.
- zur indir. Best. der Dampf-Tension (C. A. Lobry de Bruyn) 391 R.
- zur Trennung der Halogene nach Jannasch und Aschoff 145, nach Friedheim und Meyer 419.
- zur Untersuchung der gefärbten Salpetersäuren (L. Marchlewski) 373. 375.
- zur Veranschaulichung von Kohlenstaubexplosion (T. E. Thorpe) 320.
- Gas- für Laboratorien (A. Burge-meister) 391 R.
- Apparate für Vorlesungen (J. Habermann) 469 R.
- Arsen, Trennung von Antimon u. Zinn durch Eisenchlorid und Oxalsäure (J. Clark) 471 R.
- Verflüchtig. als Arsenwasserstoff (F. W. Schmidt) 353.
- Best. im Zinkstaub (F. W. Schmidt) 354, unter Zusatz von Zinnchlorür (F. W. Schmidt) 357.
- Arsencyanür, Darst., Eigenschaft (E. Guerne) 465 R.
- Arsenkies, Krystallf. und Konstitution (Mats Weibull) 331 R.
- Arsensäure, Trennung von Chlor, Natrium, Quecksilber, Salpetersäure (K. Haak) 390 R.
- Arsenwasserstoff s. Arsen.
- Verhalten gegen Silbernitrat (F. W. Schmidt) 359.
- Arsenwolframsäure, n. Kehrman, Fremery, Gibbs 425 C.
- Asbest z. Filtrieren (W. P. Barba) 391 R.
- Atmosphäre, Ammoniakgehalt ders. (A. Muntz) 259 R.
- Atomgewichte, Beziehungen ders. (H. Adkins) 384 R.
- Atomgewicht, Bezieh. zum Magnetismus (P. Bachmetjew) 325 R.
- B.**
- Baryum, Verb. mit Stickstoff (Maquenne) 255 R.
- Baryumchromodiaminrhodanid-rhodanat (O. Nordenskjöld) 134.
- Baryumnatriumhexamolybdänpentajodat (C. W. Blomstrand) 37.
- Baryumsuperoxyd u. Schwefelsäure zur Bestimmung des Broms 410 C.
- Verhalten gegen Metallsalze (H. Kwasnick) 255 R.
- Barytgruppe, Trennung derselben (A. Grittner) 261 R.
- Basen, Best. deren Affinitätsgrößen auf spektrophotom. Wege nach E. Lellmann und H. Grofs, 105 C.
- Berlinerblau, Zusammensetzung nach Claisen 212 C.
- Bessemerbirne z. Bleiverarbeitung (B. Rösing) 394 R.
- Blei, Best. (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.
- Doppelhalogenide (Ch. H. Herty) 463 R.

- Blei, Elektrolyt. Best. (H. S. Warwick) 297.
- Occlusionsvermög. für Wasserstoff (J. Shields) 387 R.
  - Trennung von Antimon, Zinn und Kupfer (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.
  - — von Silber (R. Benedikt und L. Gans) 390 R.
  - — von Silber und Zink (M. E. Aubin) 333 R.
  - Verarb. in der Bessemerbirne (H. Rösing) 394 R.
- Bleichlorosulfid und -bromosulfid (F. Parmentier) 331 R.
- Bleiformiat, Darst. (H. S. Warwick) 287.
- Bleiglanz, Analyse (M. E. Aubin) 333 R, (R. Benedikt) 392 R, (P. Jannasch) 261 R.
- Bleijodid, Doppelsalz mit Kaliumjodid, Gleichgewicht in wässriger Lösung (F. A. H. Schreinemakers) 251 R.
- Bleisulfat, Analyse (R. Benedikt) 392 R.
- Bleisuperoxyd, Leitungsfähigkeit (J. Shields) 387 R.
- und Essigsäure zur Bestimmung von Brom neben Chlor und Jod nach Vortmann, 410 C.
- Boden, Schwefelverb. desselben (Berthelot u. G. André) 396 R.
- Bor, amorphes, Darstell. (H. Moissan) 329 R.
- — Eigenschaften (H. Moissan) 384 R.
- Borate der Metalle (A. Ditte) 254 R.
- krystallisierte (M. Er. Mallard) 329 R.
- Borbromid und -jodid, Ammoniakverb. derselben (A. Besson) 385 R.
- Borjodid, Darstellung (H. Moissan) 465 R.
- Borowolframate nach Klein u. Mauro 425 C.
- Borsäure, Zers. durch Alkalimetalle (H. Moissan) 328 R.
- Büretten, verbess. (H. F. Reid) 391 R.
- Bürettenschwimmer (R. Benedikt) 391 R.
- Brom, Best. in Bromiden nach Reimann 408 C., nach Figuier 408 C., nach Fresenius 408 C., nach Finkener 408 C, mittels Bleisuperoxyd u. Essigsäure nach Vortmann 247 C.
- Best. mittels Kaliumbisulfat und -permanganat nach E. Berglund 246 C.
  - — mittels Kaliumpermanganat nach Mc. Culloch 409 C.
  - — neben Chlor nach Cavazzi 410 C.
  - — neben Chlor und Jod nach Vortmann 410 C.
  - Konzentration des Bromgehaltes in Gemengen von Chloriden und Bromiden nach Mohr, Fehling, Marchand 409 C.
  - Einwirkung auf Wasserdampf 420.
  - Rohbrom, Best. des Chlorgehaltes nach Friedheim und Meyer 422.
  - Trennung von Chlor mittels Mangansuperoxyd und Schwefelsäure 409 C., durch Braunstein und Salzsäure nach Mohr 409 C.
  - — von Chlor nach Dechan 411 C; dieselbe modifiziert von Friedheim und Meyer 418.
  - — von Chlor und Jod (P. Jannasch und K. Aschoff) 144.
  - — von Chlor und Jod (Friedheim, C. und Meyer, R.) 407.
  - — von Chlor und Jod (C. Schierholz) 471 R.
- Bromdampf zur Analyse der Schwefelmetalle (P. Jannasch und P. Etz) 261 R, 333 R.
- Bromide, Best. neben Chloriden nach Berzelius 409 C., Mohr, Fehling und Marchand 409 C.
- neben Jodiden nach Reimann 408 C.
  - Zersetzung durch Aluminiumsulfat und Kaliumpermanganat nach White und nach Schierholz 412 C.
  - — durch Kaliumpermanganat und -bisulfat nach Berglund 412 C.

- Blei, Elektrolyt. Best. (H. S. Warwick) 297.
- Occlusionsvermög. für Wasserstoff (J. Shields) 387 R.
  - Trennung von Antimon, Zinn und Kupfer (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.
  - — von Silber (R. Benedikt und L. Gans) 390 R.
  - — von Silber und Zink (M. E. Aubin) 333 R.
  - Verarb. in der Bessemerbirne (H. Rösing) 394 R.
- Bleichlorosulfid und -bromosulfid (F. Parmentier) 331 R.
- Bleiformiat, Darst. (H. S. Warwick) 287.
- Bleiglanz, Analyse (M. E. Aubin) 333 R, (R. Benedikt) 392 R, (P. Jannasch) 261 R.
- Bleijodid, Doppelsalz mit Kaliumjodid, Gleichgewicht in wässriger Lösung (F. A. H. Schreinemakers) 251 R.
- Bleisulfat, Analyse (R. Benedikt) 392 R.
- Bleisuperoxyd, Leitungsfähigkeit (J. Shields) 387 R.
- und Essigsäure zur Bestimmung von Brom neben Chlor und Jod nach Vortmann, 410 C.
- Boden, Schwefelverb. desselben (Berthelot u. G. André) 396 R.
- Bor, amorphes, Darstell. (H. Moissan) 329 R.
- — Eigenschaften (H. Moissan) 384 R.
- Borate der Metalle (A. Ditte) 254 R.
- krystallisierte (M. Er. Mallard) 329 R.
- Borbromid und -jodid, Ammoniakverb. derselben (A. Besson) 385 R.
- Borjodid, Darstellung (H. Moissan) 465 R.
- Borowolframate nach Klein u. Mauro 425 C.
- Borsäure, Zers. durch Alkalimetalle (H. Moissan) 328 R.
- Büretten, verbess. (H. F. Reid) 391 R.
- Bürettenschwimmer (R. Benedikt) 391 R.
- Brom, Best. in Bromiden nach Reimann 408 C., nach Figuier 408 C., nach Fresenius 408 C., nach Finkener 408 C, mittels Bleisuperoxyd u. Essigsäure nach Vortmann 247 C.
- Best. mittels Kaliumbisulfat und -permanganat nach E. Berglund 246 C.
  - — mittels Kaliumpermanganat nach Mc. Culloch 409 C.
  - — neben Chlor nach Cavazzi 410 C.
  - — neben Chlor und Jod nach Vortmann 410 C.
  - Konzentration des Bromgehaltes in Gemengen von Chloriden und Bromiden nach Mohr, Fehling, Marchand 409 C.
  - Einwirkung auf Wasserdampf 420.
  - Rohbrom, Best. des Chlorgehaltes nach Friedheim und Meyer 422.
  - Trennung von Chlor mittels Mangansuperoxyd und Schwefelsäure 409 C., durch Braunstein und Salzsäure nach Mohr 409 C.
  - — von Chlor nach Dechan 411 C; dieselbe modifiziert von Friedheim und Meyer 418.
  - — von Chlor und Jod (P. Jannasch und K. Aschoff) 144.
  - — von Chlor und Jod (Friedheim, C. und Meyer, R.) 407.
  - — von Chlor und Jod (C. Schierholz) 471 R.
- Bromdampf zur Analyse der Schwefelmetalle (P. Jannasch und P. Etz) 261 R, 333 R.
- Bromide, Best. neben Chloriden nach Berzelius 409 C., Mohr, Fehling und Marchand 409 C.
- neben Jodiden nach Reimann 408 C.
  - Zersetzung durch Aluminiumsulfat und Kaliumpermanganat nach White und nach Schierholz 412 C.
  - — durch Kaliumpermanganat und -bisulfat nach Berglund 412 C.

Bromide, Best. durch Kaliumpermanganat und Eisenoxydsulfat nach Weils 412 C.

— Untersuchung nach Reimann mittelst Chlorwasser und Chloroform 408 C., nach Figuier 408 C., nach Fresenius 408 C., nach Finkener 408 C.

Bromwasser zur Untersuchung von Jodiden 409 C.

Bromwasserstoffsäure, Zers. durch Schwefelsäure (E. T. Addyman) 253 R.

### C.

Cadmium, Atomgewichtsbestimmung durch Elektrolyse der Lösung des Oxyds in Kaliumcyanid (W. S. Lorimer u. E. F. Smith) 364.

— Bestimmung als Oxyd (H. S. Warwick) 291, durch Elektrolyse 291, Einfluss der Verdünnung auf die elektrol. Fällung 294, der Temperatur auf dieselbe 295, des Polabstandes (H. S. Warwick) 295.

— Best. (W. French) 390 C.

— Trenn. von Cobalt (H. S. Warwick) 304.

— — von Eisen (H. S. Warwick) 302.

— — v. Kupfer (H. S. Warwick) 301.

— — v. Mangan (H. S. Warwick) 298.

— — von Nickel (H. S. Warwick) 304.

— — von Zink (H. S. Warwick) 300.

Cadmiumformiat, Darst. (H. S. Warwick) 286.

Cadmiumsilikat (G. Rousseau und G. Tite) 464 R.

Cäsium, Trihalogenverb. desselben (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 85.

Cäsiumdichlorjodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 96.

Cäsiumdichlormonobromid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 98.

Cäsiumfluoxypermolybdat (A. Piccini) 60.

Cäsiummonochlordibromid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 97.

Cäsiummonochlordijodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 95.

Cäsiummonochlor-monobrom-monojodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 95.

Cäsiummonobromdijodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 94.

Cäsiumsalze, deren Löslichkeit im Vergl. mit Rubidium- u. Kaliumsalzen nach Godeffroy 100 C.

Cäsiumsilberjodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 100.

Cäsiumtribromid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 97.

Cäsiumtrijodid (H. L. Wells und S. L. Penfield) 93.

— nach Johnson 442 C.

Cäsiumverb. aus Carnallit (W. Feit u. K. Kubierschky) 385 R.

Calciumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 35.

Calciumphosphat, Davies', aus essigs. Lösung abgeschieden, besprochen v. Kraut, 386 R.

Calciumphosphat, maßanalytische Bestimmung durch Uranlösung (J. B. Coloman u. J. D. Granger) 470 R.

Calciumphosphate i. d. Thomas-schlacke (O. Förster) 258 R.

Carnallit, verarbeitet auf Rubidium- u. Cäsiumverb. (W. Feit u. K. Kubierschky) 385 R.

Cergruppe, Metalle ders. (P. Schottländer) 256 R. 330 R.

Chlor-Bestimmung in Palladiumverbindungen nach Kane mit Silbernitrat 229, nach Fällung, des Pallad. mittelst Alkohol (M. Frenkel) 229.

— Darst. aus Platinchlorür (W. A. Shenstone u. C. R. Beck) 469 R.

— Einw. auf Ruthenium (A. Joly) 257 R.

— Trennung von Brom durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure nach Berzelius 409 C, und Salzsäure nach Mohr 409 C.

— von Brom und Jod nach Friedheim und Meyer 407, nach Jannasch und Aschoff 144 u. 412, nach Schierholz 471 R.

Bromide, Best. durch Kaliumpermanganat und Eisenoxydsulfat nach Weils 412 C.

— Untersuchung nach Reimann mittelst Chlorwasser und Chloroform 408 C., nach Figuier 408 C., nach Fresenius 408 C., nach Finkener 408 C.

Bromwasser zur Untersuchung von Jodiden 409 C.

Bromwasserstoffsäure, Zers. durch Schwefelsäure (E. T. Addyman) 253 R.

### C.

Cadmium, Atomgewichtsbestimmung durch Elektrolyse der Lösung des Oxyds in Kaliumcyanid (W. S. Lorimer u. E. F. Smith) 364.

— Bestimmung als Oxyd (H. S. Warwick) 291, durch Elektrolyse 291, Einfluss der Verdünnung auf die elektrol. Fällung 294, der Temperatur auf dieselbe 295, des Polabstandes (H. S. Warwick) 295.

— Best. (W. French) 390 C.

— Trenn. von Cobalt (H. S. Warwick) 304.

— — von Eisen (H. S. Warwick) 302.

— — v. Kupfer (H. S. Warwick) 301.

— — v. Mangan (H. S. Warwick) 298.

— — von Nickel (H. S. Warwick) 304.

— — von Zink (H. S. Warwick) 300.

Cadmiumformiat, Darst. (H. S. Warwick) 286.

Cadmiumsilikat (G. Rousseau und G. Tite) 464 R.

Cäsium, Trihalogenverb. desselben (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 85.

Cäsiumdichlorjodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 96.

Cäsiumdichlormonobromid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 98.

Cäsiumfluoxypermolybdat (A. Piccini) 60.

Cäsiummonochlordibromid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 97.

Cäsiummonochlordijodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 95.

Cäsiummonochlor-monobrom-monojodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 95.

Cäsiummonobromdijodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 94.

Cäsiumsalze, deren Löslichkeit im Vergl. mit Rubidium- u. Kaliumsalzen nach Godeffroy 100 C.

Cäsiumsilberjodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 100.

Cäsiumtribromid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 97.

Cäsiumtrijodid (H. L. Wells und S. L. Penfield) 93.

— nach Johnson 442 C.

Cäsiumverb. aus Carnallit (W. Feit u. K. Kubierschky) 385 R.

Calciumhexamolybdatperjodat (C. W. Blomstrand) 35.

Calciumphosphat, Davies', aus essigs. Lösung abgeschieden, besprochen v. Kraut, 386 R.

Calciumphosphat, maßanalytische Bestimmung durch Uranlösung (J. B. Coloman u. J. D. Granger) 470 R.

Calciumphosphate i. d. Thomas-schlacke (O. Förster) 258 R.

Carnallit, verarbeitet auf Rubidium- u. Cäsiumverb. (W. Feit u. K. Kubierschky) 385 R.

Cergruppe, Metalle ders. (P. Schottländer) 256 R. 330 R.

Chlor-Bestimmung in Palladiumverbindungen nach Kane mit Silbernitrat 229, nach Fällung, des Pallad. mittelst Alkohol (M. Frenkel) 229.

— Darst. aus Platinchlorür (W. A. Shenstone u. C. R. Beck) 469 R.

— Einw. auf Ruthenium (A. Joly) 257 R.

— Trennung von Brom durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure nach Berzelius 409 C, und Salzsäure nach Mohr 409 C.

— von Brom und Jod nach Friedheim und Meyer 407, nach Jannasch und Aschoff 144 u. 412, nach Schierholz 471 R.

- Chlor-Trennung von Jod durch Thalliumsulfat (P. Jannasch u. K. Aschoff) 248.
- Chloride, wasserfreie, Verh. gegen Fluorkalium (C. Poulenc) 467 R.
- Chloritanalysen (E. Ludwig) 477 R.
- Chlorite, Konst. (F. W. Clarke u. E. A. Schneider) 343.
- Chloritgruppe nach Clarke 263.
- Chlorobromide des Kohlenstoffs (A. Besson) 254 R.
- Chlorsäure, jodometr. Best. in Chloraten (G. Mc Gowan) 260 R.
- rationelle Form (C. W. Blomstrand) 11.
- Chlorwasser zur Untersuchung von Jodiden 408 C., von Bromiden 408 C.
- Chinolin, Verhalten gegen Kupfersalze 405.
- Chrom, Best. im Stahl (L. Schneider) 474 R.
- qualitativer Nachweis desselben (L. W. Mc Cay) 470 R.
- Chromodiamindianilidorhodanid (O. Nordenskjöld) 139.
- Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodanilin (O. Nordenskjöld) 135.
- Chromodiamindiaquorhodanid 137, Verhalten gegen Reagentien 138, Verh. gegen Anilin (O. Nordenskjöld) 129.
- Chromodiaminpiperidoaquorhodanid (O. Nordenskjöld) 139.
- Chromodiaminrhodanid-Rhodan ammonium, Bildung 126, Konstitution 127, Verhalten gegen andere Metallsalze u. Salze d. organischen Basen (O. Nordenskjöld) 128.
- Chromdiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure, Salze ders. u. a. Derivate (O. Nordenskjöld) 130.
- Chromodiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure, Quecksilbersalz 134, Anilinsalz 134, Piperidinsalz 135, Darstellung ders. aus dem Quecksilbersalz u. Schwefelwasserstoff (O. Nordenskjöld) 135.
- Chromodiaminsemiäthylendiaminaquorhodanid (O. Nordenskjöld) 140.
- Chromosulfate (C. F. Crofs) 388 R.
- Chromoxydsalze, Verh. d. Lösungen i. d. Wärme (W. N. Hartley) 259 R.
- Chromsäure, Wassergehalt (E. Field) 466 R.
- zur Trennung der Halogene nach Donath 411 C.
- Chromschwefelsäure (A. Recoura) 387 R.
- Chromsesquioxysulfat, isomeres desselben (M. A. Recoura) 388 R.
- Chromsulfate (A. Recoura) 387 R.
- Chromverb., ammoniakal., Rhodanide derselben (O. Nordenskjöld) 126.
- Clinochlor (F. W. Clarke) 266.
- Cobalt, Best. in Manganerzen (Th. Moore) 392 R.
- Trenn. von Cadmium (H. S. Warwick) 304.
- — von Kupfer (H. S. Warwick) 303.
- — von Zink (H. S. Warwick) 305.
- Cobaltchlorid, Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 242.
- Cobaltkaliumfluorid (C. Poulenc) 468 R.
- Cobaltoformiat, Darst. (H. S. Warwick) 287.
- Cobalttetraminnitrit - Ammoniumnitrit von Erdmann, Konst. nach O. Nordenskjöld 129 C.
- Corundophillit (F. W. Clarke) 266.
- Cupriformiat, Darst. (H. S. Warwick) 286.
- Cyanide, Herst. (J. Playfair) 394 R.
- Cyan-Verb. d. Magnesiums (M. R. Varet) 386 R.

# D.

- Dampfdichtebest. unter vermindertem Druck (Schall) 259 R.
- Diäthylalinin, Verhalten gegen Kupfersalze 405.

- Chlor-Trennung von Jod durch Thalliumsulfat (P. Jannasch u. K. Aschoff) 248.
- Chloride, wasserfreie, Verh. gegen Fluorkalium (C. Poulenc) 467 R.
- Chloritanalysen (E. Ludwig) 477 R.
- Chlorite, Konst. (F. W. Clarke u. E. A. Schneider) 343.
- Chloritgruppe nach Clarke 263.
- Chlorobromide des Kohlenstoffs (A. Besson) 254 R.
- Chlorsäure, jodometr. Best. in Chloraten (G. Mc Gowan) 260 R.
- rationelle Form (C. W. Blomstrand) 11.
- Chlorwasser zur Untersuchung von Jodiden 408 C., von Bromiden 408 C.
- Chinolin, Verhalten gegen Kupfersalze 405.
- Chrom, Best. im Stahl (L. Schneider) 474 R.
- qualitativer Nachweis desselben (L. W. Mc Cay) 470 R.
- Chromodiamindianilidorhodanid (O. Nordenskjöld) 139.
- Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodanilin (O. Nordenskjöld) 135.
- Chromodiamindiaquorhodanid 137, Verhalten gegen Reagentien 138, Verh. gegen Anilin (O. Nordenskjöld) 129.
- Chromodiaminpiperidoaquorhodanid (O. Nordenskjöld) 139.
- Chromodiaminrhodanid-Rhodan ammonium, Bildung 126, Konstitution 127, Verhalten gegen andere Metallsalze u. Salze d. organischen Basen (O. Nordenskjöld) 128.
- Chromdiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure, Salze ders. u. a. Derivate (O. Nordenskjöld) 130.
- Chromodiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure, Quecksilbersalz 134, Anilinsalz 134, Piperidinsalz 135, Darstellung ders. aus dem Quecksilbersalz u. Schwefelwasserstoff (O. Nordenskjöld) 135.
- Chromodiaminsemiäthylendiaminaquorhodanid (O. Nordenskjöld) 140.
- Chromosulfate (C. F. Crofs) 388 R.
- Chromoxydsalze, Verh. d. Lösungen i. d. Wärme (W. N. Hartley) 259 R.
- Chromsäure, Wassergehalt (E. Field) 466 R.
- zur Trennung der Halogene nach Donath 411 C.
- Chromschwefelsäure (A. Recoura) 387 R.
- Chromsesquioxysulfat, isomeres desselben (M. A. Recoura) 388 R.
- Chromsulfate (A. Recoura) 387 R.
- Chromverb., ammoniakal., Rhodanide derselben (O. Nordenskjöld) 126.
- Clinochlor (F. W. Clarke) 266.
- Cobalt, Best. in Manganerzen (Th. Moore) 392 R.
- Trenn. von Cadmium (H. S. Warwick) 304.
- — von Kupfer (H. S. Warwick) 303.
- — von Zink (H. S. Warwick) 305.
- Cobaltchlorid, Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 242.
- Cobaltkaliumfluorid (C. Poulenc) 468 R.
- Cobaltoformiat, Darst. (H. S. Warwick) 287.
- Cobalttetraminnitrit - Ammoniumnitrit von Erdmann, Konst. nach O. Nordenskjöld 129 C.
- Corundophillit (F. W. Clarke) 266.
- Cupriformiat, Darst. (H. S. Warwick) 286.
- Cyanide, Herst. (J. Playfair) 394 R.
- Cyan-Verb. d. Magnesiums (M. R. Varet) 386 R.

# D.

- Dampfdichtebest. unter vermindertem Druck (Schall) 259 R.
- Diäthylalinin, Verhalten gegen Kupfersalze 405.

Dichtebestimmung verflüssigter Gase und ihrer Dämpfe (E. H. Amagat) 456 R.

Diffusion, Theorie (O. Wiedeberg) 325 R., (M. Planck) 383 R.

Dimethylamin, Verhalten gegen Kupfersulfat nach Lachowicz und Bandrowski 405 C.

Dissoziationsgrad von Gasen, beeinflusst durch fremde Gasmoleküle (V. Meyer, Horstmann, Biltz) 277 C.

Dissoziation von Salzhydraten (H. Lescoeur) 383 R.

Dissoziationswärme der Elektrolyte (Sv. Arrhenius) 383 R.

Dolomit, künstl. Darst. (M. L. Bourgeois u. H. Traube) 330 R.

Dolomitbildung (C. Ochsenius) 478 R.

Doppelsäuren, kompl. u. deren Salze. Auffass. nach Friedheim 19, nach Blomstrand 20.

— über die des siebenatomigen Jods 10. Vgl. mit den Metallaminen (C. W. Blomstrand) 16.

Doppelverbindungen, Löslichkeit (R. Behrend) 457 R.

Druck, osmotischer; Messung (G. Tamman) 326 R.

— und Elektrolyte (Max Reychler) 383 R.

—, ungleichförmiger, Einfluss auf das Gleichgewicht chemischer Systeme (L. Chattelier) 382 R.

## E.

Eisen, Best. geringer Mengen mit Hilfe der v. Vierordtschen spektrophotometr. Methode nach Krüfs und Mohrat 399 C., n. Magnanini 399 C., nach Riban 399 C., nach Labicque kolorimetrisch 399 C.

— Best. nach Glaser 389 R.

— Best. neb. Phosphorsäure und Thonerde (W. H. Krug) 392 R., 475 R.

— kolorimetrische Bestimmung (M.

L. Lapicque) 333 R, nach Mylius und Förster 400 C., nach M. J. Riban 389 R.

Eisen, Manganbest. in demselben (H. Rubricius) 392 R.

— Schwefelbest. in demselben (W. Thörner) 475 R.

— Trenn. von Cadmium (H. S. Warwick) 302, von Kupfer (H. S. Warwick) 302, von Zink (H. S. Warwick) 303.

— Verhalten gegen Kohlenoxyd (M. Guntz) 257 R., 468 R.

Eisenchlorid, Herst. neutraler Lösungen nach Krüfs und Moraht 403.

— Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 242.

— Verhalten gegen Jodide 412 C.

Eisenchlorür, Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 241.

Eisenoxydsalze, deren Titration, 211, Reduktion derselben mittels Kaliumjodid 211, mittels Zinnchlorür 211, Verh. gegen Rhodanide und Ferrocyankalium (H. Moraht) 212.

Eisenschwefel, Lichtabsorptionsvermögen nicht proportional der Konzentration Krüfs und Moraht 401 C., Magnanini 401 C.

— Löslichkeit in Äther (H. Moraht) 212.

Elektrolyse, Theorie (O. Wiedeberg) 325 R. (M. Planck) 383 R.

— für trockene metallurgische Proben (W. Borchers) 334 R.

— von Metallsalzen, Einfl. von Temperatur, Polabstand, Verdünnung auf den Verlauf derselben, s. u. Kupfer, Zink, Cadmium.

— zur Fällung von Kupfer und Antimon (W. Hampe) 390 R.

— zur Trennung von Metallen (E. F. Smith und D. L. Wallace) 333 R.

— zur Oxydation von Metallarseniden (L. K. Fränkel) 387 R.

Dichtebestimmung verflüssigter Gase und ihrer Dämpfe (E. H. Amagat) 456 R.

Diffusion, Theorie (O. Wiedeberg) 325 R., (M. Planck) 383 R.

Dimethylamin, Verhalten gegen Kupfersulfat nach Lachowicz und Bandrowski 405 C.

Dissoziationsgrad von Gasen, beeinflusst durch fremde Gasmoleküle (V. Meyer, Horstmann, Biltz) 277 C.

Dissoziation von Salzhydraten (H. Lescoeur) 383 R.

Dissoziationswärme der Elektrolyte (Sv. Arrhenius) 383 R.

Dolomit, künstl. Darst. (M. L. Bourgeois u. H. Traube) 330 R.

Dolomitbildung (C. Ochsenius) 478 R.

Doppelsäuren, kompl. u. deren Salze. Auffass. nach Friedheim 19, nach Blomstrand 20.

— über die des siebenatomigen Jods 10. Vgl. mit den Metallaminen (C. W. Blomstrand) 16.

Doppelverbindungen, Löslichkeit (R. Behrend) 457 R.

Druck, osmotischer; Messung (G. Tamman) 326 R.

— und Elektrolyte (Max Reychler) 383 R.

—, ungleichförmiger, Einfluss auf das Gleichgewicht chemischer Systeme (L. Chattelier) 382 R.

## E.

Eisen, Best. geringer Mengen mit Hilfe der v. Vierordtschen spektrophotometr. Methode nach Krüfs und Mohrat 399 C., n. Magnanini 399 C., nach Riban 399 C., nach Labicque kolorimetrisch 399 C.

— Best. nach Glaser 389 R.

— Best. neb. Phosphorsäure und Thonerde (W. H. Krug) 392 R., 475 R.

— kolorimetrische Bestimmung (M.

L. Lapicque) 333 R, nach Mylius und Förster 400 C., nach M. J. Riban 389 R.

Eisen, Manganbest. in demselben (H. Rubricius) 392 R.

— Schwefelbest. in demselben (W. Thörner) 475 R.

— Trenn. von Cadmium (H. S. Warwick) 302, von Kupfer (H. S. Warwick) 302, von Zink (H. S. Warwick) 303.

— Verhalten gegen Kohlenoxyd (M. Guntz) 257 R., 468 R.

Eisenchlorid, Herst. neutraler Lösungen nach Krüfs und Moraht 403.

— Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 242.

— Verhalten gegen Jodide 412 C.

Eisenchlorür, Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 241.

Eisenoxydsalze, deren Titration, 211, Reduktion derselben mittels Kaliumjodid 211, mittels Zinnchlorür 211, Verh. gegen Rhodanide und Ferrocyankalium (H. Moraht) 212.

Eisenschwefel, Lichtabsorptionsvermögen nicht proportional der Konzentration Krüfs und Moraht 401 C., Magnanini 401 C.

— Löslichkeit in Äther (H. Moraht) 212.

Elektrolyse, Theorie (O. Wiedeberg) 325 R. (M. Planck) 383 R.

— für trockene metallurgische Proben (W. Borchers) 334 R.

— von Metallsalzen, Einfl. von Temperatur, Polabstand, Verdünnung auf den Verlauf derselben, s. u. Kupfer, Zink, Cadmium.

— zur Fällung von Kupfer und Antimon (W. Hampe) 390 R.

— zur Trennung von Metallen (E. F. Smith und D. L. Wallace) 333 R.

— zur Oxydation von Metallarseniden (L. K. Fränkel) 387 R.

Elektrolyse zur quantitativen Analyse (Fr. Rüdorff) 470 R.  
 Elektrolyte, Dissoziationswärme (Sv Arrhenius) 383 R.  
 Elemente, Linienspektren derselben und Gesetz von Mendelejew (H. Kayser) 384 R.  
 — period. Beziehungen (Bassett) 384 R.  
 Entzündungstemperatur des Knallgases (Fr. Freyer u. V. Meyer) 327 R.  
 Erde, eigentüml. Geruch derselben (Berthelot u. André) 396 R.  
 Erden, alkal., Verb. mit Stickstoff (Maquenne) 255 R.  
 Eruptivgesteine, Ordnung ders. nach ihrer chem. Zus. (H. O. Lang) 334 R.

# F.

Faraday, chem. Arb. in Beziehung zur mod. Wissenschaft (n. Dewar) 382 R.  
 Farben-Kreuz, atomistisches (W. Ackroyd) 459 R.  
 Ferricyankalium, zur Analyse (Luckow) 389 R.  
 Ferrichromodiaminrhodanid-rhodanat (O. Nordenskjöld) 134.  
 Ferriformiat, Darst. (H. S. Warwick) 288.  
 Ferrochrom, Analyse (H. W. Warren) 392 R.  
 Ferrocyanalinum, Titerstellung einer Lösung desselben (H. Moraht) 214.  
 — zur Analyse (Luckow) 389 R.  
 Flammen, Gas, Leuchtkraft (V. B. Lewes) 473 R.  
 — Struktur leuchtender (A. Smithells) 473 R.  
 — Struktur und Chemie derselben (A. Smithells u. H. Jugle) 473 R.  
 Flüssigkeiten, s. Gesetz.  
 Fluor, physik. Konstanten (H. Moissan) 253 R.  
 — Bestimmung (Ad. Carnot) 472 R.

Fluor, Vorkommen in Knochen (A. Carnot) 475 R.  
 Flusssäure-Transportgefäß (J. L. C. Eckelt) 391 R.  
 Ferrisalze, Verhalten gegen Rhodanide (G. Krüfs und H. Moraht) 399.  
 Fumarolen vom Vesuv-Krater, gelbe Krusten derselb., Zus. (T. L. Phipson) 466 R.

# G.

Gallium, elektr. Spektrum (L. de Boisbaudran) 455 R.  
 Gasbrenner (R. Röher) 391 R.  
 Gase, s. Gesetz.  
 — Gesetzmäßigkeit der Absorption in Flüssigkeiten (L. M. Winkler) 325 R.  
 Gasgemische, langsame Verbrennung derselben (P. Askenasy u. V. Meyer) 459 R.  
 Gefrierpunktsbest. verdünnter wässriger Lösungen (M. Raoult) 259 R., 326 R.  
 Germanium, Vorkommen im Samarskit (K. D. Chrustschow) 465 R.  
 Gesetz, allgem. gültiges für Gase und Flüssigkeiten (J. A. Wanklyn) 382 R.  
 — van't Hoff'sches; Planks Beweis für dasselbe 383 R.  
 Gläser, Ausdehnung (Schott) 476 R.  
 Glas, für chemische Geräte (A. Weber und E. Sauer) 258 R., (F. Mylius u. F. Förster) 259 R.  
 — Verbundglas nach Schott 476 R.  
 Gleichgewicht chem. Systeme bei ungleichförmigem Druck (H. L. Chatelier) 382 R.  
 Gleichgewichtszustände, labile bei Gemengen zweier Stoffe unterhalb ihrer Schmelztemperatur (Ad. Blümcke) 382 R.  
 Glimmer, Analogie mit Chloriten (F. W. Clarke) 273.  
 — Konstitution (F. W. Clarke) 348.  
 Gold, Best. (W. French) 390 R.

Elektrolyse zur quantitativen Analyse (Fr. Rüdorff) 470 R.  
 Elektrolyte, Dissoziationswärme (Sv Arrhenius) 383 R.  
 Elemente, Linienspektren derselben und Gesetz von Mendelejew (H. Kayser) 384 R.  
 — period. Beziehungen (Bassett) 384 R.  
 Entzündungstemperatur des Knallgases (Fr. Freyer u. V. Meyer) 327 R.  
 Erde, eigentüml. Geruch derselben (Berthelot u. André) 396 R.  
 Erden, alkal., Verb. mit Stickstoff (Maquenne) 255 R.  
 Eruptivgesteine, Ordnung ders. nach ihrer chem. Zus. (H. O. Lang) 334 R.

# F.

Faraday, chem. Arb. in Beziehung zur mod. Wissenschaft (n. Dewar) 382 R.  
 Farben-Kreuz, atomistisches (W. Ackroyd) 459 R.  
 Ferricyankalium, zur Analyse (Luckow) 389 R.  
 Ferrichromodiaminrhodanid-rhodanat (O. Nordenskjöld) 134.  
 Ferriformiat, Darst. (H. S. Warwick) 288.  
 Ferrochrom, Analyse (H. W. Warren) 392 R.  
 Ferrocyanalinum, Titerstellung einer Lösung desselben (H. Moraht) 214.  
 — zur Analyse (Luckow) 389 R.  
 Flammen, Gas, Leuchtkraft (V. B. Lewes) 473 R.  
 — Struktur leuchtender (A. Smithells) 473 R.  
 — Struktur und Chemie derselben (A. Smithells u. H. Jugle) 473 R.  
 Flüssigkeiten, s. Gesetz.  
 Fluor, physik. Konstanten (H. Moissan) 253 R.  
 — Bestimmung (Ad. Carnot) 472 R.

Fluor, Vorkommen in Knochen (A. Carnot) 475 R.  
 Flusssäure-Transportgefäß (J. L. C. Eckelt) 391 R.  
 Ferrisalze, Verhalten gegen Rhodanide (G. Krüfs und H. Moraht) 399.  
 Fumarolen vom Vesuv-Krater, gelbe Krusten derselb., Zus. (T. L. Phipson) 466 R.

# G.

Gallium, elektr. Spektrum (L. de Boisbaudran) 455 R.  
 Gasbrenner (R. Röher) 391 R.  
 Gase, s. Gesetz.  
 — Gesetzmäßigkeit der Absorption in Flüssigkeiten (L. M. Winkler) 325 R.  
 Gasgemische, langsame Verbrennung derselben (P. Askenasy u. V. Meyer) 459 R.  
 Gefrierpunktsbest. verdünnter wässriger Lösungen (M. Raoult) 259 R., 326 R.  
 Germanium, Vorkommen im Samarskit (K. D. Chrustschow) 465 R.  
 Gesetz, allgem. gültiges für Gase und Flüssigkeiten (J. A. Wanklyn) 382 R.  
 — van't Hoff'sches; Planks Beweis für dasselbe 383 R.  
 Gläser, Ausdehnung (Schott) 476 R.  
 Glas, für chemische Geräte (A. Weber und E. Sauer) 258 R., (F. Mylius u. F. Förster) 259 R.  
 — Verbundglas nach Schott 476 R.  
 Gleichgewicht chem. Systeme bei ungleichförmigem Druck (H. L. Chatelier) 382 R.  
 Gleichgewichtszustände, labile bei Gemengen zweier Stoffe unterhalb ihrer Schmelztemperatur (Ad. Blümcke) 382 R.  
 Glimmer, Analogie mit Chloriten (F. W. Clarke) 273.  
 — Konstitution (F. W. Clarke) 348.  
 Gold, Best. (W. French) 390 R.

Gold, Verhalten gegen Salzsäure unter Druck (W. Spring) 244.

Grundgebirge, chemische Natur desselben (H. Rosenbusch) 476 R.

## H.

Härtebestimmung d. Wassers (M. desselben H. Courtonne) 259 R.

Halogenverbindungen, Austausch von Halogenen zwischen anorganischen und organischen (Mejer Wildermann) 252 R.

Halogenwasserstoffsäuren, Konstitution der Doppelsalze derselben (J. Remsen) 462 R.

— Verhalten gegen Oxydationsmittel nach Balard 417 C, Löwig 407 C, Gay Lussac 407 C.

Heber z. Angiessen (P. Stegelitz) 391 R.

Helligkeitszahlen der gebräuchlichsten Spektrophotometer (G. und H. Krüfs) 109.

Hochofenschlacke, Rolle der Thonerde i. derselben (Kofsmann) 394 R.

Humussäure aus Zucker, kolorim. Untersuch. (Berthelot und André) 397 R.

— spontane Oxydation (Berthelot und André) 397 R.

Humussubstanzen (Berthelot und André) 387 R.

Hydrat d. Kaliumcarbonates (M. J. Morel) 329 R.

Hydrazin, Thermochemie desselb. (R. Bach) 384 R.

Hydrosulfide einiger Metalle (E. S. Linder und H. Picton) 328 R.

Hydroxyloplatindiaminchlorid 73.  
— -bromid 74, -jodid 74, -nitrit 74, -nitrat 74, -sulfat 75, -chromat (O. Carlgren und P. T. Cleve) 75.

## I.

Idokras v. Settimo (F. Pisani) 397 R.

Induktions-Rolle f. spektroskop. Beobachtungen (H. N. Warren) 391 R.

Isomorphismus (J. W. Retgers) 478 R.

## J.

Jod-Bestimmung in Jodiden nach Golfier-Besseyre und Dupré, nach Finkener 408 C.

— — neben Chlor nach Donath 411 C.

— — mittels Kaliumpermanganat nach Reinige, nach Mc. Culloch 409 C.

— — neben Chlor und Brom nach Vortmann 410 C.

— Bindung durch Stärke (G. Rouvier) 472 R.

— Dampfdichte in versch. Atmosphären (P. Thiele) 277.

— Lösung in Schwefelkohlenstoff und Fettsäureäthern, deren Farbenänderung beim Erwärmen (E. Wiedemann) 113 C.

— Trennung von Brom nach Donath 411 C, nach Gooch und Ensigne 411 C.

— von Chlornach Gooch und Browning 411 C, dieselbe modifiziert nach Friedheim und Meyer 416, nach Krutwig 411 C, durch Thalliumsulfat (P. Jannasch und K. Aschoff) 248.

— von Brom und Chlor nach Dechan 411 C, nach Friedheim und Meyer 407, nach Gooch und Browning 144 C, 411 C, nach Jannasch und Aschoff 144, 245, nach Schierholz 471 R.

Jod-Trennung von Chlor und Brom durch Untersalpetersäure n. Grange 410 C., durch salpetrige Säure und Schwefelsäure nach Fresenius 410 C., nach Moride 410 C.

— Verhalten gegen Wasserstoffsperoxyd nach Lenssen 413 C.

Jodbestimmung, gasvolumetrische (A. Bauman) 260 R.

— nach Finkener mittels Kaliumbromid und Natriumphosphat und Chlorwasser 408 C.

Jodide, Bestimmung neben Chloriden und Bromiden mittels Schwefel-

Gold, Verhalten gegen Salzsäure unter Druck (W. Spring) 244.

Grundgebirge, chemische Natur desselben (H. Rosenbusch) 476 R.

## H.

Härtebestimmung d. Wassers (M. desselben H. Courtonne) 259 R.

Halogenverbindungen, Austausch von Halogenen zwischen anorganischen und organischen (Mejer Wildermann) 252 R.

Halogenwasserstoffsäuren, Konstitution der Doppelsalze derselben (J. Remsen) 462 R.

— Verhalten gegen Oxydationsmittel nach Balard 417 C, Löwig 407 C, Gay Lussac 407 C.

Heber z. Angiefen (P. Stegelitz) 391 R.

Helligkeitszahlen der gebräuchlichsten Spektrophotometer (G. und H. Krüfs) 109.

Hochofenschlacke, Rolle der Thonerde i. derselben (Kofsmann) 394 R.

Humussäure aus Zucker, kolorim. Untersuch. (Berthelot und André) 397 R.

— spontane Oxydation (Berthelot und André) 397 R.

Humussubstanzen (Berthelot und André) 387 R.

Hydrat d. Kaliumcarbonates (M. J. Morel) 329 R.

Hydrazin, Thermochemie desselb. (R. Bach) 384 R.

Hydrosulfide einiger Metalle (E. S. Linder und H. Picton) 328 R.

Hydroxyloplatindiaminchlorid 73.  
— -bromid 74, -jodid 74, -nitrit 74, -nitrat 74, -sulfat 75, -chromat (O. Carlgren und P. T. Cleve) 75.

## I.

Idokras v. Settimo (F. Pisani) 397 R.

Induktions-Rolle f. spektroskop. Beobachtungen (H. N. Warren) 391 R.

Isomorphismus (J. W. Retgers) 478 R.

## J.

Jod-Bestimmung in Jodiden nach Golfier-Besseyre und Dupré, nach Finkener 408 C.

— — neben Chlor nach Donath 411 C.

— — mittels Kaliumpermanganat nach Reinige, nach Mc. Culloch 409 C.

— — neben Chlor und Brom nach Vortmann 410 C.

— Bindung durch Stärke (G. Rouvier) 472 R.

— Dampfdichte in versch. Atmosphären (P. Thiele) 277.

— Lösung in Schwefelkohlenstoff und Fettsäureäthern, deren Farbenänderung beim Erwärmen (E. Wiedemann) 113 C.

— Trennung von Brom nach Donath 411 C, nach Gooch und Ensigne 411 C.

— von Chlornach Gooch und Browning 411 C, dieselbe modifiziert nach Friedheim und Meyer 416, nach Krutwig 411 C, durch Thalliumsulfat (P. Jannasch und K. Aschoff) 248.

— von Brom und Chlor nach Dechan 411 C, nach Friedheim und Meyer 407, nach Gooch und Browning 144 C, 411 C, nach Jannasch und Aschoff 144, 245, nach Schierholz 471 R.

Jod-Trennung von Chlor und Brom durch Untersalpetersäure n. Grange 410 C., durch salpetrige Säure und Schwefelsäure nach Fresenius 410 C., nach Moride 410 C.

— Verhalten gegen Wasserstoffsperoxyd nach Lenssen 413 C.

Jodbestimmung, gasvolumetrische (A. Bauman) 260 R.

— nach Finkener mittels Kaliumbromid und Natriumphosphat und Chlorwasser 408 C.

Jodide, Bestimmung neben Chloriden und Bromiden mittels Schwefel-

- kohlenstoff, Indigschwefelsäure und Bromwasser 409 C.
- Jodide, Untersuchung mit. titriertem Chlorwasser und Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, nach Golfier-Besseyrre und Dupré, nach Finkener 408 C., nach Reimann 408 C.
- Verhalten gegen Kaliumpermanganat nach Péan de St. Gilles 409 C., nach Reinige 409 C., nach Mc. Culloch 409 C.
- Zerlegung durch Eisenchlorid nach Duflos 412 C.
- Zersetzung durch Jodsäure nach Roger 411 C., nach Finkener 411 C.
- Jodsäure 10 C., rat. Formel 11, Salze mit Schwefelsäure, Chrmsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure (C. W. Blomstrand) 12.
- Jodohydroxyloplatodiaminsulfat (O. Carlgren u. P. T. Cleve) 68.
- Jodoplatindiaminnitrat, Verh. gegen schweflige Säure 67, Natur der dabei entst. Produkte (O. Carlgren u. P. T. Cleve) 71.
- Jodoplatindiaminverb., nach Cleve 65 C., nach Jörgensen 65 C.

## K.

- Kalium, Best. als Perchlorat (W. Wense) 391 R.
- Best. als Platin durch Formaldehyd (F. Jean und Trillat) 389 R.
- spektroskop. Entdeck. u. Bestimmung (F. A. Gooch und T. S. Heert) 389 R.
- Kaliumbichromat, zur Austreibung des Jods aus Jodiden 411 C.
- Kaliumcarbonat, Hydrat (M. J. Morel) 329 R.
- Kaliumchromat, Verh. gegen Palladiumchlorür 231, gegen Kaliumpalladiumchlorür 232, gegen Ammoniumpalladiumchlorür (M. Frenkel) 238.
- Kaliumchromodiamminrhodanid-rhodanat 133; — Jodid desselben (O. Nordenskjöld) 133.

- Kaliumcyanid, Verh. gegen ammoniakal. Kupferchlorid (E. Fleurent) 468 R.
- Kaliumdibrommonojodid 453.
- Kaliumdichlormonojodid 453.
- Kaliumfluorid, Einwirkung auf wasserfreie Chloride (C. Poulenc) 467 R.
- Kaliumfluoxypermolybdat (A. Piccini) 52.
- Kaliumgoldcyanür, Verh. gegen Salzsäure nach Himly 228 C.
- Kaliumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 30. 48.
- Kaliumjodid, Doppelsalz mit Bleijodid (F. A. H. Schreinemakers) 251 R.
- Kaliummanganat, Zers. durch Ammoniumsalze (J. W. Retgers) 388 R.
- Kaliummanganite, gewässerte (G. Rousseau) 256 R.
- Kaliumpermanganat, Verhalten gegen Bromide bei Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure und Manganchlorid 410 C.
- — gegen Jodide nach Péan de St. Gilles 409 C., nach Reinige 409 C., nach Mc. Culloch 409 C.
- und Aluminiumsulfat zur Zerlegung vom Bromiden 412 C.
- und Eisenoxydulsulfat zur Zerlegung von Bromiden 412 C.
- und Kaliumbisulfat zur Zersetzung von Bromiden 412 C.
- und Essigsäure zur Trennung des Broms vom Calor (P. Jannasch und K. Aschoff) 146. 245.
- Kaliumplatinchlorid, atom. Auffassung nach Blomstrand 20 C.
- Kaliumrhodanid, Reindarstellung nach Krüfs und Moraht 403.
- Kaliumtrijodid, (Jörgensen) 85 C., (Johnson) 98 C., 453 C., (Mendelejew und Johnson) 99 C.
- Keramohalit von Tenerifa (J. Hof) 391 R.

- kohlenstoff, Indigschwefelsäure und Bromwasser 409 C.
- Jodide, Untersuchung mit. titriertem Chlorwasser und Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, nach Golfier-Besseyrre und Dupré, nach Finkener 408 C., nach Reimann 408 C.
- Verhalten gegen Kaliumpermanganat nach Péan de St. Gilles 409 C., nach Reinige 409 C., nach Mc. Culloch 409 C.
- Zerlegung durch Eisenchlorid nach Duflos 412 C.
- Zersetzung durch Jodsäure nach Roger 411 C., nach Finkener 411 C.
- Jodsäure 10 C., rat. Formel 11, Salze mit Schwefelsäure, Chrmsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure (C. W. Blomstrand) 12.
- Jodohydroxyloplatodiaminsulfat (O. Carlgren u. P. T. Cleve) 68.
- Jodoplatindiaminnitrat, Verh. gegen schweflige Säure 67, Natur der dabei entst. Produkte (O. Carlgren u. P. T. Cleve) 71.
- Jodoplatindiaminverb., nach Cleve 65 C., nach Jörgensen 65 C.

## K.

- Kalium, Best. als Perchlorat (W. Wense) 391 R.
- Best. als Platin durch Formaldehyd (F. Jean und Trillat) 389 R.
- spektroskop. Entdeck. u. Bestimmung (F. A. Gooch und T. S. Heert) 389 R.
- Kaliumbichromat, zur Austreibung des Jods aus Jodiden 411 C.
- Kaliumcarbonat, Hydrat (M. J. Morel) 329 R.
- Kaliumchromat, Verh. gegen Palladiumchlorür 231, gegen Kaliumpalladiumchlorür 232, gegen Ammoniumpalladiumchlorür (M. Frenkel) 238.
- Kaliumchromodiaminrhodanid-rhodanat 133; — Jodid desselben (O. Nordenskjöld) 133.

- Kaliumcyanid, Verh. gegen ammoniakal. Kupferchlorid (E. Fleurent) 468 R.
- Kaliumdibrommonojodid 453.
- Kaliumdichlormonojodid 453.
- Kaliumfluorid, Einwirkung auf wasserfreie Chloride (C. Poulenc) 467 R.
- Kaliumfluoxypermolybdat (A. Piccini) 52.
- Kaliumgoldcyanür, Verh. gegen Salzsäure nach Himly 228 C.
- Kaliumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 30. 48.
- Kaliumjodid, Doppelsalz mit Bleijodid (F. A. H. Schreinemakers) 251 R.
- Kaliummanganat, Zers. durch Ammoniumsalze (J. W. Retgers) 388 R.
- Kaliummanganite, gewässerte (G. Rousseau) 256 R.
- Kaliumpermanganat, Verhalten gegen Bromide bei Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure und Manganchlorid 410 C.
- — gegen Jodide nach Péan de St. Gilles 409 C., nach Reinige 409 C., nach Mc. Culloch 409 C.
- und Aluminiumsulfat zur Zerlegung vom Bromiden 412 C.
- und Eisenoxydulsulfat zur Zerlegung von Bromiden 412 C.
- und Kaliumbisulfat zur Zersetzung von Bromiden 412 C.
- und Essigsäure zur Trennung des Broms vom Calor (P. Jannasch und K. Aschoff) 146. 245.
- Kaliumplatinchlorid, atom. Auffassung nach Blomstrand 20 C.
- Kaliumrhodanid, Reindarstellung nach Krüfs und Moraht 403.
- Kaliumtrijodid, (Jörgensen) 85 C., (Johnson) 98 C., 453 C., (Mendelejew und Johnson) 99 C.
- Keramohalit von Tenerifa (J. Hof) 391 R.

- Kieselsäure, Bestimmung im Thon (L. Archbutt) 391 R.
- Kieselwolframate von Marignac 423 C.
- Knallgas, Entzündungstemperatur (Fr. Freyer und V. Meyer) 327 R.
- Knochen-Gehalt an Fluor (A. Carnot) 475 R.
- Kohle, Filtration (W. P. Barba) 391 R.
- Wertbestimmung (H. Bunte) 393 R.
- Kohlendioxydgeneratorgas (Al. Naumann) 326 R.
- Kohlenoxyd, Bestimmung kleiner Mengen durch Kupferchlorür (L. de Saint Martin) 472 R.
- Einw. auf Eisen (M. Guntz) 257 R., 468 R.
- Kohlenoxydeisen im Leuchtgas (M. Guntz) 474 R.
- Kohlensäure, deren kritische Temperatur (E. H. Amagat) 456 R.
- Einw. auf Salze starker Säuren (Setchénow) 253 R.
- Kohlenstaubexplosionen (T. E. Thorpe) 318.
- Kohlenstoff, amorpher, Allotropie desselben (W. Luzi) 385 R.
- Chlorobromide (A. Besson) 254 R.
- Einw. auf Natriumsulfat und Kieselsäure (Scheurer-Kestner) 258 R. 393 R.
- metallisch (W. Luzi) 254 R.
- Kohlenstoffbaryum (Maquenne) 330 R.
- Kontraktion der Schwefelsäure beim Vermischen mit Wasser (Sp. U. Pickering) 252 R.
- Wichtigkeit für Erkennung d. Zust. gelöster Salze (G. Charpy) 326 R.
- Krystallform, Beziehung zur chemischen Zusammensetzung (A. Fock) 325 R.
- der Platinmetalle (Groth) 220 C.
- Kryoskopische Mitteil. (J. Traube) 383 R.
- Kupfer, Atomgewicht, Zusammenstellung der Ergebnisse verschied. Forscher 151, Zus. der Resultate nach Richards 209, typisches (Richards) 207.
- Kupfer, Best. als Oxyd (H. S. Warwick) 289, elektrolyt. Best. (H. S. Warwick) 289.
- Einfluß der Temperatur auf die elektrolytische Fällung 292, des Polabstandes 293, der Verdünnung (H. S. Warwick) 292.
- Best. nach de Haën (Lobry de Bruyn und van Leert) 389 R.
- Best. (M. Schmidt und H. Dreyer) 471 R.
- Trennung von Antimon, Zinn und Blei (M. Schmidt und H. Dreyer) 471 R.
- — von Cadmium 301, von Cobalt 303, von Eisen 302, von Nickel 303, von Zink 299 (H. S. Warwick).
- Unters. über das Atomgewicht desselben (Th. W. Richards) 150, 187.
- Verh. bei der Elektrolyse bei Anwesenheit von Antimon (W. Hampe) 390 R.
- Verhalten gegen einige Gase und Dämpfe (G. Neumann) 468 R.
- Kupferchlorid, Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 241.
- ammoniakal., Verh. gegen Kaliumcyanid (E. Fleurent) 468 R.
- Kupferchlorür, zur Best. kleiner Mengen von Kohlenoxyd (L. de Saint Martin) 472 R.
- Kupferjodür, Verb. mit Ammoniumthiosulfat (E. Brun) 468 R.
- Kupferoxyd (Th. W. Richards), Analyse desselben 190, Darstellung. 191, Verunreinigungen 192, Reduktion durch Kohlenoxyd 196, Best. der in demselben eingeschl. Gase 196.
- Kupfersalze, deren Absorption spektrum (T. Ewan) 458 R.
- Kupfersulfat (Th. W. Richards), Reindarstellung 155, Zusammensetzung: Feststellung durch Elektrolyse 160, Einwirkung der Hitze auf

- Kieselsäure, Bestimmung im Thon (L. Archbutt) 391 R.
- Kieselwolframate von Marignac 423 C.
- Knallgas, Entzündungstemperatur (Fr. Freyer und V. Meyer) 327 R.
- Knochen-Gehalt an Fluor (A. Carnot) 475 R.
- Kohle, Filtration (W. P. Barba) 391 R.
- Wertbestimmung (H. Bunte) 393 R.
- Kohlendioxydgeneratorgas (Al. Naumann) 326 R.
- Kohlenoxyd, Bestimmung kleiner Mengen durch Kupferchlorür (L. de Saint Martin) 472 R.
- Einw. auf Eisen (M. Guntz) 257 R., 468 R.
- Kohlenoxydeisen im Leuchtgas (M. Guntz) 474 R.
- Kohlensäure, deren kritische Temperatur (E. H. Amagat) 456 R.
- Einw. auf Salze starker Säuren (Setchénow) 253 R.
- Kohlenstaubexplosionen (T. E. Thorpe) 318.
- Kohlenstoff, amorpher, Allotropie desselben (W. Luzi) 385 R.
- Chlorobromide (A. Besson) 254 R.
- Einw. auf Natriumsulfat und Kieselsäure (Scheurer-Kestner) 258 R. 393 R.
- metallisch (W. Luzi) 254 R.
- Kohlenstoffbaryum (Maquenne) 330 R.
- Kontraktion der Schwefelsäure beim Vermischen mit Wasser (Sp. U. Pickering) 252 R.
- Wichtigkeit für Erkennung d. Zust. gelöster Salze (G. Charpy) 326 R.
- Krystallform, Beziehung zur chemischen Zusammensetzung (A. Fock) 325 R.
- der Platinmetalle (Groth) 220 C.
- Kryoskopische Mitteil. (J. Traube) 383 R.
- Kupfer, Atomgewicht, Zusammenstellung der Ergebnisse verschied. Forscher 151, Zus. der Resultate nach Richards 209, typisches (Richards) 207.
- Kupfer, Best. als Oxyd (H. S. Warwick) 289, elektrolyt. Best. (H. S. Warwick) 289.
- Einfluß der Temperatur auf die elektrolytische Fällung 292, des Polabstandes 293, der Verdünnung (H. S. Warwick) 292.
- Best. nach de Haën (Lobry de Bruyn und van Leert) 389 R.
- Best. (M. Schmidt und H. Dreyer) 471 R.
- Trennung von Antimon, Zinn und Blei (M. Schmidt und H. Dreyer) 471 R.
- — von Cadmium 301, von Cobalt 303, von Eisen 302, von Nickel 303, von Zink 299 (H. S. Warwick).
- Unters. über das Atomgewicht desselben (Th. W. Richards) 150, 187.
- Verh. bei der Elektrolyse bei Anwesenheit von Antimon (W. Hampe) 390 R.
- Verhalten gegen einige Gase und Dämpfe (G. Neumann) 468 R.
- Kupferchlorid, Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 241.
- ammoniakal., Verh. gegen Kaliumcyanid (E. Fleurent) 468 R.
- Kupferchlorür, zur Best. kleiner Mengen von Kohlenoxyd (L. de Saint Martin) 472 R.
- Kupferjodür, Verb. mit Ammoniumthiosulfat (E. Brun) 468 R.
- Kupferoxyd (Th. W. Richards), Analyse desselben 190, Darstellung. 191, Verunreinigungen 192, Reduktion durch Kohlenoxyd 196, Best. der in demselben eingeschl. Gase 196.
- Kupfersalze, deren Absorption spektrum (T. Ewan) 458 R.
- Kupfersulfat (Th. W. Richards), Reindarstellung 155, Zusammensetzung: Feststellung durch Elektrolyse 160, Einwirkung der Hitze auf

- dasselbe 177; Synthese desselben 188: aus Metall 188, aus Oxyd 189.  
**Kupfersulfat**, Verhalten gegen Diäthylamin nach Lachowicz und Bandrowski 405 C., Verhalten gegen Diäthylanilin und Chinolin 405.  
**Kupersulfate**, basische; neue Bildungsweise nach Marchlewski und Sachs 405, nach Pichering 406 C., nach Habermann 406 C.

## L.

- Leichtmetalle**, Darst., fabrikmäßige (Cl. Winkler) 394 R.  
**Leitungsvermögen**, Änderung des elektrischen — einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters (Sv. Arrhenius) 458 R.  
**Leuchtgas**, Anwesenheit von Kohlenoxydeisen in demselben (M. Guntz) 474 R.  
 — Best. des Schwefelgeh. (F. Fairley) 474 R.  
 — Best. seines Sauerstoffgehaltes (C. H. New) 474 R.  
 — dessen flammenloses Licht (F. Parmentier) 469 R.  
 — Geh. an Sulfocyan (J. V. Esop) 394 R.  
 — Leuchtkraft (G. E. Davis) 474 R.  
**Leptochlorite**, Einteilung nach Tschermak 267 C.  
**Lithium**, Verb. mit Stickstoff (Maquenne) 255 R.  
**Lithiumhexamolybdänperjodat** (C. W. Blomstrand) 32.  
**Linienpektren** der Elemente (H. Kayser) 384 R.  
**Löslichkeit** von Doppelverbindungen (R. Behrend) 457 R.  
**Löslichkeitskurve**, Theorie derselben (van Deventer u. van de Stadt) 251 R.  
**Lösung** bez. Pseudolösung (H. Picton und S. Linder) 326 R.  
 — ein Fall anormaler (F. Parmentier) 457 R.

- Lösung** gesättigte (F. Parmentier) 457 R.  
 — Leitungsvermögen (Sv. Arrhenius) 458 R.  
**Lösungen**, Bestimmung des chem. Gleichgew. in denselben (G. Charpy) 457 R.  
 — Dichtigkeit wässriger (G. Charpy) 457 R.  
 — einiger Metallechloride, physikalische Eigenschaften derselben (S. Skinner) 457 R.  
 — von begrenzter Mischbarkeit (H. Pfeiffer) 456 R.  
 — schwache, kryoskop. Verhalten derselben (Sp. U. Pickering) 383 R.  
 — Theorie derselben (J. H. van 't Hoff) 457 R.  
 — wässrige; Fernwirkungen auf Wasserdunst (M. W. Beyerink) 383 R.  
**Luteophosphorwolframsäure** (Kehrmann) 25 C.

## M.

- Magnesium**, Cyanverb. (M. R. Varet) 386 R.  
**Magnesiumchlorid**, Best. des Bromgehaltes nach Friedheim und Meyer 421.  
**Magnesiumphosphat**, Verh. beim Trocknen (J. Stoklasa) 307.  
**Magnetismus**, Bez. zum Atomgewicht (P. Bachmetjew) 325 R.  
**Mangan**, Beiträge zur Chemie desselben (H. Schjerner) 466 R.  
 — Best. i. Eisen (H. Rubricius) 392 R.  
 — — im Stahl (L. Schneider) 474 R.  
 — — nach d. Chloratmethode (W. Hampe) 389 R.  
 — Doppelhalogenide (Ch. E. Saunders) 463 R.  
 — Eigenschaften (M. Guntz) 466 R.  
 — Elektrolyt. Best. (H. S. Warwick) 298.  
 — Trennung von Cadmium 299, von Zink (H. S. Warwick) 299.  
 — Verh. gegen Kohlenoxyd (Guntz) 257 R.

- dasselbe 177; Synthese desselben 188: aus Metall 188, aus Oxyd 189.  
**Kupfersulfat**, Verhalten gegen Diäthylamin nach Lachowicz und Bandrowski 405 C., Verhalten gegen Diäthylanilin und Chinolin 405.  
**Kupersulfate**, basische; neue Bildungsweise nach Marchlewski und Sachs 405, nach Pichering 406 C., nach Habermann 406 C.

## L.

- Leichtmetalle**, Darst., fabrikmäßige (Cl. Winkler) 394 R.  
**Leitungsvermögen**, Änderung des elektrischen — einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters (Sv. Arrhenius) 458 R.  
**Leuchtgas**, Anwesenheit von Kohlenoxydeisen in demselben (M. Guntz) 474 R.  
 — Best. des Schwefelgeh. (F. Fairley) 474 R.  
 — Best. seines Sauerstoffgehaltes (C. H. New) 474 R.  
 — dessen flammenloses Licht (F. Parmentier) 469 R.  
 — Geh. an Sulfocyan (J. V. Esop) 394 R.  
 — Leuchtkraft (G. E. Davis) 474 R.  
**Leptochlorite**, Einteilung nach Tschermak 267 C.  
**Lithium**, Verb. mit Stickstoff (Maquenne) 255 R.  
**Lithiumhexamolybdänperjodat** (C. W. Blomstrand) 32.  
**Linienpektren** der Elemente (H. Kayser) 384 R.  
**Löslichkeit** von Doppelverbindungen (R. Behrend) 457 R.  
**Löslichkeitskurve**, Theorie derselben (van Deventer u. van de Stadt) 251 R.  
**Lösung** bez. Pseudolösung (H. Picton und S. Linder) 326 R.  
 — ein Fall anormaler (F. Parmentier) 457 R.

- Lösung** gesättigte (F. Parmentier) 457 R.  
 — Leitungsvermögen (Sv. Arrhenius) 458 R.  
**Lösungen**, Bestimmung des chem. Gleichgew. in denselben (G. Charpy) 457 R.  
 — Dichtigkeit wässriger (G. Charpy) 457 R.  
 — einiger Metallechloride, physikalische Eigenschaften derselben (S. Skinner) 457 R.  
 — von begrenzter Mischbarkeit (H. Pfeiffer) 456 R.  
 — schwache, kryoskop. Verhalten derselben (Sp. U. Pickering) 383 R.  
 — Theorie derselben (J. H. van 't Hoff) 457 R.  
 — wässrige; Fernwirkungen auf Wasserdunst (M. W. Beyerink) 383 R.  
**Luteophosphorwolframsäure** (Kehrmann) 25 C.

## M.

- Magnesium**, Cyanverb. (M. R. Varet) 386 R.  
**Magnesiumchlorid**, Best. des Bromgehaltes nach Friedheim und Meyer 421.  
**Magnesiumphosphat**, Verh. beim Trocknen (J. Stoklasa) 307.  
**Magnetismus**, Bez. zum Atomgewicht (P. Bachmetjew) 325 R.  
**Mangan**, Beiträge zur Chemie desselben (H. Schjerner) 466 R.  
 — Best. i. Eisen (H. Rubricius) 392 R.  
 — — im Stahl (L. Schneider) 474 R.  
 — — nach d. Chloratmethode (W. Hampe) 389 R.  
 — Doppelhalogenide (Ch. E. Saunders) 463 R.  
 — Eigenschaften (M. Guntz) 466 R.  
 — Elektrolyt. Best. (H. S. Warwick) 298.  
 — Trennung von Cadmium 299, von Zink (H. S. Warwick) 299.  
 — Verh. gegen Kohlenoxyd (Guntz) 257 R.

- Manganerze.** Best. d. Geh. an Cobalt (Th. Moore) 392 R.
- Manganite,** d. Kaliums (G. Rousseau) 256 R.
- Mangannatriumhexamolybdänpentaperjodat** (C. W. Blomstrand) 38.
- Manganoformiat,** Darst. (H. S. Warwick) 287.
- Mangansuperoxyd** und Essigsäure zur Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom nach Vortmann 410 C.
- zur Trennung von Bromiden, von Chloriden 409 C.
- Masrium** (H. D. Richmond u. Off.) 386 R.
- Maximaltension** d. Wasserstoffs beim Entbinden durch Metalle (G. Tammann u. W. Nernst) 252 R.
- Melanophlogit** (G. Friedel) 477 R.
- Metalle,** Edelmet., Verhalten gegen Gase und Dämpfe (G. Neumann) 468 R.
- Eigenschaften derselben in Beziehung zum periodischen Gesetz (W. C. Roberts-Austen) 458 R.
- der Schwefelwasserstoffgruppe, Trennung in einem Bromdampfstrom (P. Jannasch u. P. Etz) 333 R.
- Elektrolyse, behufs Trennung derselben (E. F. Smith u. W. L. Wallace) 333 R.
- Einwirkung auf in org. Flüssigk. gelöste Salze (M. R. Varet) 383 R.
- Herstellung derselben durch Reduktion der Chloride (W. Spring) 240.
- Verdampfbarkeit unterhalb des Schmelzpunktes (W. Spring) 240.
- Verschiedenheit der durch Reduktion der Oxyde dargestellten, von den aus den Chloriden gewonnenen (W. Spring) 240.
- Metallamine** nach C. W. Blomstrand 17 C.
- Metallarsenide,** Oxydation auf elektr. Wege (L. V. Frankel) 387 R.
- Metallhydrosulfide** (S. E. Linder u. H. Picton) 328 R.
- Metallurgische Proben,** trockene, durch Elektrolyse (W. Borchers) 334 R.
- Metaphosphorsäure,** Modifikationen und Salze (G. Tammann) 462 R.
- rat. Form (C. W. Blomstrand) 11.
- Metawolframsäure,** Auffassung als Polysäure (C. W. Blomstrand) 23.
- Mercuriformiat,** Darst. (H. S. Warwick) 288.
- Meteroit** von Jelica (S. M. Losanitsch) 397 R.
- Meteroiten,** Struktur u. chem. Zus. (G. F. Kunz u. E. Weinschenk) 334 R.
- Meerwasser** b. Holland, Zus. (H. W. Bakhuis Rozeboom) 397 R.
- Mineralanalysen,** Beurteilung u. Wert (C. Rammelsberg) 325.
- Mineralien,** Löslichkeit (G. A. Binder) 476 R.
- Reaktionen zur Bestimmung derselben (K. Thadeef) 476 R.
- synthet. Darstellung (C. Friedel u. E. Sarasin) 477 R.
- titanhaltige, Zers. (J. Jones) 387 R.
- Mineralquellen** von Aedepsos (A. K. Dambergis) 259 R.
- Mischkrystalle,** Löslichkeit (W. Nernst) 325 R., (H. Behrens) 478 R.
- Molekularrefraktion,** Best. von festen chem. Verb. in Lösungen (F. Schütt) 384 R.
- von Stickstoffverb. (R. Bach) 384 R.
- Molybdän,** Best. als Molybdänsäure aus Molybdänsulfid (C. Friedheim u. R. Meyer) 77.
- Einwirk. auf Metallsalzlösungen (Edgar F. Smith) 360.
- quantit. Bestimmung (Rose u. Traube) 262.
- Molybdän-Perjodate, allg. Form; 14, Vergl. mit den Molybdänphosphaten (C. W. Blomstrand) 13.
- Molybdänsäure** zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds (M. G. Denigès) 261 R.
- Monomagnesiumphosphat,** (J.

- Manganerze.** Best. d. Geh. an Cobalt (Th. Moore) 392 R.
- Manganite,** d. Kaliums (G. Rousseau) 256 R.
- Mangannatriumhexamolybdänpentajodat** (C. W. Blomstrand) 38.
- Manganoformiat,** Darst. (H. S. Warwick) 287.
- Mangansuperoxyd** und Essigsäure zur Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom nach Vortmann 410 C.
- zur Trennung von Bromiden, von Chloriden 409 C.
- Masrium** (H. D. Richmond u. Off.) 386 R.
- Maximaltension** d. Wasserstoffs beim Entbinden durch Metalle (G. Tammann u. W. Nernst) 252 R.
- Melanophlogit** (G. Friedel) 477 R.
- Metalle,** Edelmet., Verhalten gegen Gase und Dämpfe (G. Neumann) 468 R.
- Eigenschaften derselben in Beziehung zum periodischen Gesetz (W. C. Roberts-Austen) 458 R.
- der Schwefelwasserstoffgruppe, Trennung in einem Bromdampfstrom (P. Jannasch u. P. Etz) 333 R.
- Elektrolyse, behufs Trennung derselben (E. F. Smith u. W. L. Wallace) 333 R.
- Einwirkung auf in org. Flüssigk. gelöste Salze (M. R. Varet) 383 R.
- Herstellung derselben durch Reduktion der Chloride (W. Spring) 240.
- Verdampfbarkeit unterhalb des Schmelzpunktes (W. Spring) 240.
- Verschiedenheit der durch Reduktion der Oxyde dargestellten, von den aus den Chloriden gewonnenen (W. Spring) 240.
- Metallamine** nach C. W. Blomstrand 17 C.
- Metallarsenide,** Oxydation auf elektr. Wege (L. V. Frankel) 387 R.
- Metallhydrosulfide** (S. E. Linder u. H. Picton) 328 R.
- Metallurgische Proben,** trockene, durch Elektrolyse (W. Borchers) 334 R.
- Metaphosphorsäure,** Modifikationen und Salze (G. Tammann) 462 R.
- rat. Form (C. W. Blomstrand) 11.
- Metawolframsäure,** Auffassung als Polysäure (C. W. Blomstrand) 23.
- Mercuriformiat,** Darst. (H. S. Warwick) 288.
- Meteroit** von Jelica (S. M. Losanitsch) 397 R.
- Meteroiten,** Struktur u. chem. Zus. (G. F. Kunz u. E. Weinschenk) 334 R.
- Meerwasser** b. Holland, Zus. (H. W. Bakhuis Rozeboom) 397 R.
- Mineralanalysen,** Beurteilung u. Wert (C. Rammelsberg) 325.
- Mineralien,** Löslichkeit (G. A. Binder) 476 R.
- Reaktionen zur Bestimmung derselben (K. Thadeef) 476 R.
- synthet. Darstellung (C. Friedel u. E. Sarasin) 477 R.
- titanhaltige, Zers. (J. Jones) 387 R.
- Mineralquellen** von Aedepsos (A. K. Dambergis) 259 R.
- Mischkrystalle,** Löslichkeit (W. Nernst) 325 R., (H. Behrens) 478 R.
- Molekularrefraktion,** Best. von festen chem. Verb. in Lösungen (F. Schütt) 384 R.
- von Stickstoffverb. (R. Bach) 384 R.
- Molybdän,** Best. als Molybdänsäure aus Molybdänsulfid (C. Friedheim u. R. Meyer) 77.
- Einwirk. auf Metallsalzlösungen (Edgar F. Smith) 360.
- quantit. Bestimmung (Rose u. Traube) 262.
- Molybdän-Perjodate, allg. Form; 14, Vergl. mit den Molybdänphosphaten (C. W. Blomstrand) 13.
- Molybdänsäure** zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds (M. G. Denigès) 261 R.
- Monomagnesiumphosphat,** (J.

Stocklase) Bereitung 307, Verh. gegen Wasser 308.

Mutterlauge, Kreuznacher, Geh. an Jodmagnesium (P. Jannasch u. K. Aschoff) 146. 246.

## N.

Natrium, Legierung mit Zinn (H. Bailey) 387 R.

Natriumflaschen, Expl. derselben (T. L. Phipson) 385 R.

Natriumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 27, 49.

Natriumkarbonat, Reindarstellung (T. W. Richards) 156.

Natriumnitrit, Analyse (G. Lunge) 389 R.

Natriumparawolframat, Zusammensetz. (C. W. Blomstrand) 81.

Natriumthiosulfat, Veränderung einer angesäuerten Lösung (A. Colefax) 328 R.

Nickel, Thatsachen zur Geschichte der Chemie desselben (P. Schützenberger) 467 R.

— Trenn. von Zink (H. S. Warwick) 305, von Cadmium 304, von Kupfer 303.

— Verflüchtigung durch Salzsäuregas (Schützenberger) 243 C.

Nickelchlorid, Verhalten beim Reduzierend durch Wasserstoff (W. Spring) 242.

Nickel-Eisensilikat, magnesiahaltiges von Neukaledonien (F. Pisani) 397 R.

Nickelhydrochlorid (W. Spring) 243.

Nickelkaliumfluorid (C. Poulenc) 468 R.

Nickeloformiat, Darst. (H. S. Warwick) 288.

Nitrate, basische (G. Rousseau u. G. Tite) 467 R.

Nitrokieselsäure (G. Rousseau u. G. Tite) 332 R.

Nitrosilikat des Silbers (G. Rousseau u. G. Tite) 332 R.

Notizen, photochemische (P. Askenasy u. V. Meyer) 459 R.

## O.

Organosole (E. A. Schneider) 389 R.

Orthochlorite (nach Tschermak) 273.

Osmiumverb., Verh. gegen Schwefelwasserstoff (nach Claus) 218 C.

Ozon, Herst. aus Kaliumpermanganat beh. Entzündung von Äther u. desgl. als Vorlesungsversuch (Cl. Winkler) 82.

## P.

Palladium, Trennung von Platin nach Rössler 226 C.

Palladiumammoniumchlorür, Verh. gegen Kaliumchromat (Michael Frenkel) 238 C.

Palladiumbest. als Cyanür 222, mittels Cyanquecksilber (Wollaston, Fourcoy und Vauquelin) 222 C., mittels Quecksilber nach Schneider 223 C., durch Cyankalium und Salzsäure nach M. Frenkel 223, als Oxychlorür durch Kaliumchromat nach M. Frenkel 237.

Palladiumchlorürlösungen, Verh. gegen Silbernitrat (M. Frenkel) 229, Reduktion durch Alkohol (M. Frenkel) 229, Verh. gegen Kaliumchromat (M. Frenkel) 231.

Palladiumoxychlorür aus Palladiumchlorür und Kaliumchromat (M. Frenkel) 233.

Palladiumoxydul (Th. Wilm) 256 R.

Palladiumverbind. nach Frenkel 219.

Palladosammoniumchlorid aus Palladiumammoniumchlorür und Kaliumchromat (M. Frenkel) 239.

Parawolframate, Auffass. ders. (C. W. Blomstrand) 23.

Pennin (C. W. Clarke) 266.

Stocklasa) Bereitung 307, Verh. gegen Wasser 308.

Mutterlauge, Kreuznacher, Geh. an Jodmagnesium (P. Jannasch u. K. Aschoff) 146. 246.

## N.

Natrium, Legierung mit Zinn (H. Bailey) 387 R.

Natriumflaschen, Expl. derselben (T. L. Phipson) 385 R.

Natriumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 27, 49.

Natriumkarbonat, Reindarstellung (T. W. Richards) 156.

Natriumnitrit, Analyse (G. Lunge) 389 R.

Natriumparawolframat, Zusammensetz. (C. W. Blomstrand) 81.

Natriumthiosulfat, Veränderung einer angesäuerten Lösung (A. Colefax) 328 R.

Nickel, Thatsachen zur Geschichte der Chemie desselben (P. Schützenberger) 467 R.

— Trenn. von Zink (H. S. Warwick) 305, von Cadmium 304, von Kupfer 303.

— Verflüchtigung durch Salzsäuregas (Schützenberger) 243 C.

Nickelchlorid, Verhalten beim Reduzierend durch Wasserstoff (W. Spring) 242.

Nickel-Eisensilikat, magnesiahaltiges von Neukaledonien (F. Pisani) 397 R.

Nickelhydrochlorid (W. Spring) 243.

Nickelkaliumfluorid (C. Poulenc) 468 R.

Nickeloformiat, Darst. (H. S. Warwick) 288.

Nitrate, basische (G. Rousseau u. G. Tite) 467 R.

Nitrokieselsäure (G. Rousseau u. G. Tite) 332 R.

Nitrosilikat des Silbers (G. Rousseau u. G. Tite) 332 R.

Notizen, photochemische (P. Askenasy u. V. Meyer) 459 R.

## O.

Organosole (E. A. Schneider) 389 R.

Orthochlorite (nach Tschermak) 273.

Osmiumverb., Verh. gegen Schwefelwasserstoff (nach Claus) 218 C.

Ozon, Herst. aus Kaliumpermanganat beh. Entzündung von Äther u. desgl. als Vorlesungsversuch (Cl. Winkler) 82.

## P.

Palladium, Trennung von Platin nach Rössler 226 C.

Palladiumammoniumchlorür, Verh. gegen Kaliumchromat (Michael Frenkel) 238 C.

Palladiumbest. als Cyanür 222, mittels Cyanquecksilber (Wollaston, Fourcoy und Vauquelin) 222 C., mittels Quecksilber nach Schneider 223 C., durch Cyankalium und Salzsäure nach M. Frenkel 223, als Oxychlorür durch Kaliumchromat nach M. Frenkel 237.

Palladiumchlorürlösungen, Verh. gegen Silbernitrat (M. Frenkel) 229, Reduktion durch Alkohol (M. Frenkel) 229, Verh. gegen Kaliumchromat (M. Frenkel) 231.

Palladiumoxychlorür aus Palladiumchlorür und Kaliumchromat (M. Frenkel) 233.

Palladiumoxydul (Th. Wilm) 256 R.

Palladiumverbind. nach Frenkel 219.

Palladosammoniumchlorid aus Palladiumammoniumchlorür und Kaliumchromat (M. Frenkel) 239.

Parawolframate, Auffass. ders. (C. W. Blomstrand) 23.

Pennin (C. W. Clarke) 266.

- Pflanzenerde, mineral. Bestandteile und Rolle i. d. Landwirtschaft (Berthelot u. André) 395 R.
- stickstoffhaltige Bestandteile derselben (Berthelot u. André) 395 R, 396 R.
- spontane Oxydation (Berthelot und André) 397 R.
- Phospham (A. Bessow) 462 R.
- Phosphate, Fluorgehalt natürlicher Phosphate (A. Carnot) 477 R.
- d. Calciums, Löslichkeit in Phosphorsäure (H. Causse) 330 R.
- Phosphor, Best. i. Stahl (H. Wdowiszewsky) 392 R., im Stahl und Roheisen (R. Zimmermann) 475 R.
- Phosphormolybdänsäure n. Debray 424 C.
- Phosphoroxysulfid, Entst. aus Phosphorigsäureanhydr. u. Schwefel 5, Schmelzp., Siedep. 6, Krystallf. 8, Zusammens. 7, Eigensch. 7 (T. E. Thorpe und A. E. Tutton).
- Phosphorpentachlorid-Ammoniak, Verh. i. d. Wärme (A. Bessow) 462 R.
- Phosphorsäure, Einw. auf d. Phosphate d. Calciums (H. Causse) 330 R.
- Trennung von Chlor, Natrium, Quecksilber, Salpetersäure (K. Haak) 390 R.
- Phosphortrioxyd, Darst. (T. E. Thorpe u. A. E. Tutton) 5.
- Phosphorwolframate nach Scheibler, Gibbs 424 C., nach Sprenger, Brandhorst und Kraut, Drechsel, Lefort, Péchard 426 C.
- von nicht bekannter Zusammensetzung (Kehrmann) 438.
- Phosphorwolframsäure mit 7 Wolfram-Atomen, Salze 437.
- mit 18 Wolfram-Atomen 431, Salze 432, Zersetzungen 433.
- mit 21 Wolfram-Atomen 427, Salze derselben 429, Reaktionen 429.
- mit 22 Wolfram-Atomen, Salze 435.
- mit 24 Wolfram-Atomen, Salze 436.
- Platin, Reindarst. und Beurteilung (F. Mylius u. F. Förster) 332 R.
- Trennung von Palladium (nach Rössler) 226 C.
- Verhalten gegen Salzsäure unter Druck (W. Spring) 244.
- Platinchlorid, Prüfung auf Reinheit (A. F. Hollemann) 470 R.
- Platinchlorür und Anwendung desselben zur Chlordarst. (W. A. Shenstone u. C. R. Beck) 469 R.
- Platingoldkombination zum Abdampfen der Schwefelsäure (W. C. Heräus) 475 R.
- Platinmetalle, Verh. gegen Schwefelwasserstoff (Fresenius, Claus) 217 C.
- ihrer Sulfide gegen Schwefelammonium (Fresenius, Clausen) 219 C.
- Löslichkeit in Säuren (M. Frenkel) 219, Krystallform (Groth) 220 C.
- Trennung voneinander (M. Frenkel) 221.
- Platintetrachlorid (W. Pullinger) 469 R.
- Prisma, Nicholsches, Lichtstärke (W. Grofse) 108 C.
- Prochlorit (Tschermak) 266.
- Pseudolösung (H. Picton und S. E. Linder) 326 R.
- Pyromelin v. Zermatt (Pisani) 397 R.

## Q.

- Quecksilber, Adhäsion an Glas bei Gegenwart von Halogenen (W. A. Shenstone) 464 R.
- maßanalytische Bestimmung (Ch. Jones) 470 R.
- Trennung von Arsensäure, Chlor, Natrium, Phosphorsäure, Salpetersäure (R. Haak) 390 R.
- Quecksilber-Hypochlorosulphit (J. E. Gilpin) 465 R.
- Quecksilberoxydulmolybdat, Verh. gegen Salzsäure (C. Friedheim u. R. Meyer) 79 C.

- Pflanzenerde, mineral. Bestandteile und Rolle i. d. Landwirtschaft (Berthelot u. André) 395 R.
- stickstoffhaltige Bestandteile derselben (Berthelot u. André) 395 R, 396 R.
- spontane Oxydation (Berthelot und André) 397 R.
- Phospham (A. Bessow) 462 R.
- Phosphate, Fluorgehalt natürlicher Phosphate (A. Carnot) 477 R.
- d. Calciums, Löslichkeit in Phosphorsäure (H. Causse) 330 R.
- Phosphor, Best. i. Stahl (H. Wdowiszewsky) 392 R., im Stahl und Roheisen (R. Zimmermann) 475 R.
- Phosphormolybdänsäure n. Debray 424 C.
- Phosphoroxysulfid, Entst. aus Phosphorigsäureanhydr. u. Schwefel 5, Schmelzp., Siedep. 6, Krystallf. 8, Zusammens. 7, Eigensch. 7 (T. E. Thorpe und A. E. Tutton).
- Phosphorpentachlorid-Ammoniak, Verh. i. d. Wärme (A. Bessow) 462 R.
- Phosphorsäure, Einw. auf d. Phosphate d. Calciums (H. Causse) 330 R.
- Trennung von Chlor, Natrium, Quecksilber, Salpetersäure (K. Haak) 390 R.
- Phosphortrioxyd, Darst. (T. E. Thorpe u. A. E. Tutton) 5.
- Phosphorwolframate nach Scheibler, Gibbs 424 C., nach Sprenger, Brandhorst und Kraut, Drechsel, Lefort, Péchard 426 C.
- von nicht bekannter Zusammensetzung (Kehrmann) 438.
- Phosphorwolframsäure mit 7 Wolfram-Atomen, Salze 437.
- mit 18 Wolfram-Atomen 431, Salze 432, Zersetzungen 433.
- mit 21 Wolfram-Atomen 427, Salze derselben 429, Reaktionen 429.
- mit 22 Wolfram-Atomen, Salze 435.
- mit 24 Wolfram-Atomen, Salze 436.
- Platin, Reindarst. und Beurteilung (F. Mylius u. F. Förster) 332 R.
- Trennung von Palladium (nach Rössler) 226 C.
- Verhalten gegen Salzsäure unter Druck (W. Spring) 244.
- Platinchlorid, Prüfung auf Reinheit (A. F. Hollemann) 470 R.
- Platinchlorür und Anwendung desselben zur Chlordarst. (W. A. Shenstone u. C. R. Beck) 469 R.
- Platingoldkombination zum Abdampfen der Schwefelsäure (W. C. Heräus) 475 R.
- Platinmetalle, Verh. gegen Schwefelwasserstoff (Fresenius, Claus) 217 C.
- ihrer Sulfide gegen Schwefelammonium (Fresenius, Clausen) 219 C.
- Löslichkeit in Säuren (M. Frenkel) 219, Krystallform (Groth) 220 C.
- Trennung voneinander (M. Frenkel) 221.
- Platintetrachlorid (W. Pullinger) 469 R.
- Prisma, Nicholsches, Lichtstärke (W. Grofse) 108 C.
- Prochlorit (Tschermak) 266.
- Pseudolösung (H. Picton und S. E. Linder) 326 R.
- Pyromelin v. Zermatt (Pisani) 397 R.

## Q.

- Quecksilber, Adhäsion an Glas bei Gegenwart von Halogenen (W. A. Shenstone) 464 R.
- maßanalytische Bestimmung (Ch. Jones) 470 R.
- Trennung von Arsensäure, Chlor, Natrium, Phosphorsäure, Salpetersäure (R. Haak) 390 R.
- Quecksilber-Hypochlorosulphit (J. E. Gilpin) 465 R.
- Quecksilberoxydulmolybdat, Verh. gegen Salzsäure (C. Friedheim u. R. Meyer) 79 C.

Quecksilberoxydulwolframat,  
Verh. gegen Salzsäure (C. Friedheim)  
79 C.

## R.

Reaktionsgeschwindigkeit in  
Mischungen isohydrischer und nicht-  
isohydrischer Lösungen von Säuren  
(B. Moore) 382 R.

Reduktion des Cobaltchlorids durch  
Wasserstoff (W. Spring) 242.

— des Eisenchlorids und Eisenchlorürs  
durch Wasserstoff (W. Spring) 242.

— des Kupferchlorids durch Wasser-  
stoff (W. Spring) 241.

— des Nickelchlorids durch Wasser-  
stoff (W. Spring) 242.

— des Silberchlorids durch Wasser-  
stoff (W. Spring) 242.

Regenwasser, Ammoniakgehalt (A.  
Muntz) 259 R.

Reibung, innere, wässriger Natron-  
salzlösung organ. Säuren (K. Lauen-  
stein) 457 R.

Rhodanide, Verhalten gegen Ferri-  
salze (G. Krüfs und H. Moraht) 399.

Roheisen, Phosphorbest. (R. Zimmer-  
mann) 475 R.

Rubidiumdibrommonojodid  
450.

Rubidiumdichlormonobromid  
452.

Rubidiumdichlormonojodid  
451.

Rubidiumfluoxypermolybdat  
(A. Piccini) 58.

Rubidiummonochlordibromid  
452.

Rubidiummonochlormonobrom-  
monojodid 451.

Rubidiumtribromid 451.

Rubidiumtrijodid 450.

Rubidiumverb. aus Carnallit (W.  
Feit und K. Kubierschky) 385 R.

Z. anorg. Chem. I.

Rutheniumoxychlorid (A. Joly)  
257 R.

Rutheniums sesquichlorid (A. Joly)  
257 R.

Rutheniumverb., Verh. gegen  
Schwefelwasserstoff (Claus) 217 C.

Rhodan ammon, schmelzendes, Einw.  
auf Kaliumbichromat nach Morland  
126 C., nach Reinecke 126 C., Zu-  
sammens. d. hierbei entstehend. Verb.  
nach Reinecke 126 C., nach Cleve  
127 C., nach Christensen 141 C.

Rhodanide ammoniakalischer Chrom-  
verb. (O. Nordenskjöld) 126.

Rhodiumverbindungen, Verh.  
gegen Schwefelwasserstoff (Claus)  
218 C.

Rohrzucker, Gefrierpunktsbest.  
(Raoult) 259 R., 326 R.

Rotkupfer, Best. d. Schwefels in  
demselben (C. A. Lobry de Bruyn)  
392 R.

## S.

Salz, aus dem Schwarzen Meer, Zu-  
sammensetzung (S. Kotolow) 476 R.

Salze, Doppelsalze, Verhalten nach  
Kistiakowsky 404 C.

Salzhhydrate, Dissoziation (H. Les-  
coeur) 383 R.

Salzlösungen, Konstitution (M.  
Reychler) 383 R.

Samarium (L. de Boisbaudran) 465 R.

Sauerstoff, Best. des in Wasser ge-  
lösten (Matth. A. Adams) 473 R.

— -Gehalt in ungerösteten Steinen  
(W. Hampe) 392 R.

— Vereinigung mit Silberoxyd (M. A.  
Gorgeu) 468 R.

Sauerstoffsäuren des Jods, Auf-  
fassungderselb. (C. W. Blomstrand) 11.

Sauerstoffverbindungen, Bezie-  
hungen zu den Wasserstoffverb.  
(Flavitzky) 252 R.

Quecksilberoxydulwolframat,  
Verh. gegen Salzsäure (C. Friedheim)  
79 C.

## R.

Reaktionsgeschwindigkeit in  
Mischungen isohydrischer und nicht-  
isohydrischer Lösungen von Säuren  
(B. Moore) 382 R.

Reduktion des Cobaltchlorids durch  
Wasserstoff (W. Spring) 242.

— des Eisenchlorids und Eisenchlorürs  
durch Wasserstoff (W. Spring) 242.

— des Kupferchlorids durch Wasser-  
stoff (W. Spring) 241.

— des Nickelchlorids durch Wasser-  
stoff (W. Spring) 242.

— des Silberchlorids durch Wasser-  
stoff (W. Spring) 242.

Regenwasser, Ammoniakgehalt (A.  
Muntz) 259 R.

Reibung, innere, wässriger Natron-  
salzlösung organ. Säuren (K. Lauen-  
stein) 457 R.

Rhodanide, Verhalten gegen Ferri-  
salze (G. Krüfs und H. Moraht) 399.

Roheisen, Phosphorbest. (R. Zimmer-  
mann) 475 R.

Rubidiumdibrommonojodid  
450.

Rubidiumdichlormonobromid  
452.

Rubidiumdichlormonojodid  
451.

Rubidiumfluoxypermolybdat  
(A. Piccini) 58.

Rubidiummonochlordibromid  
452.

Rubidiummonochlormonobrom-  
monojodid 451.

Rubidiumtribromid 451.

Rubidiumtrijodid 450.

Rubidiumverb. aus Carnallit (W.  
Feit und K. Kubierschky) 385 R.

Z. anorg. Chem. I.

Rutheniumoxychlorid (A. Joly)  
257 R.

Rutheniums sesquichlorid (A. Joly)  
257 R.

Rutheniumverb., Verh. gegen  
Schwefelwasserstoff (Claus) 217 C.

Rhodan ammon, schmelzendes, Einw.  
auf Kaliumbichromat nach Morland  
126 C., nach Reinecke 126 C., Zu-  
sammens. d. hierbei entstehend. Verb.  
nach Reinecke 126 C., nach Cleve  
127 C., nach Christensen 141 C.

Rhodanide ammoniakalischer Chrom-  
verb. (O. Nordenskjöld) 126.

Rhodiumverbindungen, Verh.  
gegen Schwefelwasserstoff (Claus)  
218 C.

Rohrzucker, Gefrierpunktsbest.  
(Raoult) 259 R., 326 R.

Rotkupfer, Best. d. Schwefels in  
demselben (C. A. Lobry de Bruyn)  
392 R.

## S.

Salz, aus dem Schwarzen Meer, Zu-  
sammensetzung (S. Kotolow) 476 R.

Salze, Doppelsalze, Verhalten nach  
Kistiakowsky 404 C.

Salzhhydrate, Dissoziation (H. Les-  
coeur) 383 R.

Salzlösungen, Konstitution (M.  
Reychler) 383 R.

Samarium (L. de Boisbaudran) 465 R.

Sauerstoff, Best. des in Wasser ge-  
lösten (Matth. A. Adams) 473 R.

— -Gehalt in ungerösteten Steinen  
(W. Hampe) 392 R.

— Vereinigung mit Silberoxyd (M. A.  
Gorgeu) 468 R.

Sauerstoffsäuren des Jods, Auf-  
fassung derselb. (C. W. Blomstrand) 11.

Sauerstoffverbindungen, Bezie-  
hungen zu den Wasserstoffverb.  
(Flavitzky) 252 R.

- Säuren, komplexe, Beiträge zur Kenntnis derselben von F. Kehrmann 423.
- Säuren, s. Reaktionsgeschwindigkeit.
- Säurebest., gasvolumetrische (A. Baumann) 260 R.
- Salzlösungen, Änd., deren Farbe b. Erhitzen (Schönbein, Schiff, Wiedemann) 113 C., Unters. derselb. auf spektralanalyt. Wege nach Gladstone 113 C., nach Feußner 114 C., nach Krüfs durch Bremer 116.
- Salze, komplexe d. schwefligen Säure (R. Barth) 327 R.
- der Metalle, Verh. gegen Baryum-superoxyd (H. Kwapssnick) 255 R.
  - in organ. Flüssigkeiten gelöste; Verhalten gegen Metalle (M. R. Varet) 383 R.
  - starker Säuren, Zers. ders. durch Kohlensäure (Setchénow) 253 R.
  - Zustand gelöster, bestimmt aus der Kontraktion (G. Charpy) 326 R.
- Salmiak, Einw. auf Silikate bei Dissoziationstemp. (E. A. Schneider u. F. W. Clarke) 398 R.
- Salpetersäure, Abhängigkeit des spez. Gew. vom Geh. an Stickstoffperoxyd (Marchlewsky) 377.
- rat. Formel (C. W. Blomstrand) 11.
  - spec. Gew. beeinflusst durch Untersalpetersäure (G. Lunge u. L. Marchlewsky) 260 R.
  - Studium über die verschiedene Färb. derselben (L. Marchlewsky) 368.
  - Veränderung deren Volumgewicht durch Untersalpetersäure (G. Lunge) 461 R.
- Salpetrige Säure, Best. (G. Lunge) 390 R.
- mit Essigsäure zur Trennung d. Jods von Chlor u. Brom (P. Jannasch u. K. Aschoff) 145.
  - zur Bestimmung des Jods 410 C.,
  - Verhalten zu Chloroform nach Finckener 410 C.
  - Tripelsalz derselben (van Lessen) 387 R.
- Schlamm, Analyse des Schlamms d. Seen von Aiguebelette etc. (Duparc u. A. Delebecque) 476 R.
- Schmelzpunkt v. Mineralien, Best. (J. Joly) 398 R.
- anorganischer Körper auf manometrischem Wege bestimmt (A. Potilitzin) 469 R.
- Schnee, Untersuchung (J. C. Bell) 476 R.
- Schwefel, Best. durch Glühen von Sulfiden im Sauerstoffstrom (P. Jannasch u. W. Wasowicz) 261 R.
- Best. in Bleiglanz u. and. Bleimineralien (P. Jannasch u. K. Aschoff) 261 R.
  - — in Eisen u. Stahl (W. Thörner) 475 R.
  - — im Leuchtgas (F. Fairley) 474 R.
  - — im Rotkupfer (C. A. Lobry de Bruyn) 392 R.
  - — in Steinkohlen (A. Grittner) 328 R.
  - sauerstoffreichste Verb. desselben (M. Traube) 254 R.
  - weicher, aus Schwefeldampf erhalten (J. Gal) 461 R.
  - Rolle i. d. Pflanzen (Berthelot und André) 396 R.
- Schwefelwasserstofflösungen, Haltbarkeit (Salazar und Newmann) 462 R.
- Schwefelsäure, Dichte (G. Lunge) 382 R.
- Einwirkung auf Bromwasserstoffsäure (F. F. Addyman) 253 R.
  - Kontraktion beim Vermischen mit Wasser (Sp. U. Pickering) 252 R.
  - Konzentration in Apparaten, die aus Gußeisen u. Platin kombiniert sind (W. C. Heräus) 393 R.
  - Volumetrische Best. in Sulfaten (E. Stolle) 390 R., (K. Farnsteiner) 390 R.
- Schwefelverb. des Bodens (Berthelot u. André) 396 R.
- Schweflige Säure, komplexe Salze derselben (K. Barth) 327 R.

- Säuren, komplexe, Beiträge zur Kenntnis derselben von F. Kehrman 423.
- Säuren, s. Reaktionsgeschwindigkeit.
- Säurebest., gasvolumetrische (A. Baumann) 260 R.
- Salzlösungen, Änd., deren Farbe b. Erhitzen (Schönbein, Schiff, Wiedemann) 113 C., Unters. derselb. auf spektralanalyt. Wege nach Gladstone 113 C., nach Feußner 114 C., nach Krüfs durch Bremer 116.
- Salze, komplexe d. schwefligen Säure (R. Barth) 327 R.
- der Metalle, Verh. gegen Baryum-superoxyd (H. Kwapssnick) 255 R.
  - in organ. Flüssigkeiten gelöste; Verhalten gegen Metalle (M. R. Varet) 383 R.
  - starker Säuren, Zers. ders. durch Kohlensäure (Setchénow) 253 R.
  - Zustand gelöster, bestimmt aus der Kontraktion (G. Charpy) 326 R.
- Salmiak, Einw. auf Silikate bei Dissoziationstemp. (E. A. Schneider u. F. W. Clarke) 398 R.
- Salpetersäure, Abhängigkeit des spez. Gew. vom Geh. an Stickstoffperoxyd (Marchlewsky) 377.
- rat. Formel (C. W. Blomstrand) 11.
  - spec. Gew. beeinflusst durch Untersalpetersäure (G. Lunge u. L. Marchlewsky) 260 R.
  - Studium über die verschiedene Färb. derselben (L. Marchlewsky) 368.
  - Veränderung deren Volumgewicht durch Untersalpetersäure (G. Lunge) 461 R.
- Salpetrige Säure, Best. (G. Lunge) 390 R.
- mit Essigsäure zur Trennung d. Jods von Chlor u. Brom (P. Jannasch u. K. Aschoff) 145.
  - zur Bestimmung des Jods 410 C.,
  - Verhalten zu Chloroform nach Finckner 410 C.
  - Tripelsalz derselben (van Lessen) 387 R.
- Schlamm, Analyse des Schlamms d. Seen von Aiguebelette etc. (Duparc u. A. Delebecque) 476 R.
- Schmelzpunkt v. Mineralien, Best. (J. Joly) 398 R.
- anorganischer Körper auf manometrischem Wege bestimmt (A. Potilitzin) 469 R.
- Schnee, Untersuchung (J. C. Bell) 476 R.
- Schwefel, Best. durch Glühen von Sulfiden im Sauerstoffstrom (P. Jannasch u. W. Wasowicz) 261 R.
- Best. in Bleiglanz u. and. Bleimineralien (P. Jannasch u. K. Aschoff) 261 R.
  - — in Eisen u. Stahl (W. Thörner) 475 R.
  - — im Leuchtgas (F. Fairley) 474 R.
  - — im Rotkupfer (C. A. Lobry de Bruyn) 392 R.
  - — in Steinkohlen (A. Grittner) 328 R.
  - sauerstoffreichste Verb. desselben (M. Traube) 254 R.
  - weicher, aus Schwefeldampf erhalten (J. Gal) 461 R.
  - Rolle i. d. Pflanzen (Berthelot und André) 396 R.
- Schwefelwasserstofflösungen, Haltbarkeit (Salazar und Newmann) 462 R.
- Schwefelsäure, Dichte (G. Lunge) 382 R.
- Einwirkung auf Bromwasserstoffsäure (F. F. Addyman) 253 R.
  - Kontraktion beim Vermischen mit Wasser (Sp. U. Pickering) 252 R.
  - Konzentration in Apparaten, die aus Gußeisen u. Platin kombiniert sind (W. C. Heräus) 393 R.
  - Volumetrische Best. in Sulfaten (E. Stolle) 390 R., (K. Farnsteiner) 390 R.
- Schwefelverb. des Bodens (Berthelot u. André) 396 R.
- Schweflige Säure, komplexe Salze derselben (K. Barth) 327 R.

- Schweflige Säure, Zers. durch Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen (Scheurer-Kestner) 327 R.
- Siedepunkte v. Chlor- und Bromzink (F. Freyer u. V. Meyer) 327 R.
- Silber, Nitrosilikat desselben (G. Rousseau u. G. Tite) 332 R.
- Trennung von Blei und Zink (M. E. Aubin) 333 R.
- — von Blei (R. Benedikt u. L. Gans) 390 R.
- Verhalten gegen Salzsäure unter Druck (W. Spring) 244.
- Silbersulfit (W. H. Sodeau) 389 R.
- Silberchlorid, Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 242.
- Silberhydrosol, Reindarst. (E. A. Schneider) 388 R.
- Silbernitrat, Verh. gegen das Reaktionsprod. aus schwefliger Säure und Jodoplatindiamminnitrat (O. Carlgren u. P. T. Cleve) 70.
- Silberoxyd, Verh. gegen Sauerstoff (M. A. Gorgeu) 468 R.
- Silberpermanganat, Zers. (M. A. Gorgeu) 468 R.
- Silberspiegel, Lichtmenge die von einem S. reflektiert wird (C. Zeit) 107 C.
- Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen (P. Schützenberger) 465 R.
- Spektralanalyse, quantit., Beitr. zu ders. (G. u. H. Krüfs) 104, Vergleich der verschied. Methoden ders. 104, Arbeit mit möglichst geringen Spaltbreiten 104, 106, nach Vierordt 104 C, nach polarisations-spektrophotometr. Verfahren 105, nach Hüfner 105.
- Spektrophotometer nach Hüfner 107. 108 C.
- nach Crova 109 C.
- nach Glan 109 C.
- Vergleich der Helligkeitszahlen derselben 109 C.
- Beleuchtungsmethoden derselben 110.
- Spektrophotometer, Verbesserung desselben nach G. u. H. Krüfs 122.
- Spiegel, metallische, Erhalten durch Reduktion der Metallchloride (W. Spring) 241.
- Stärke, Verhalten gegen Jod (G. Rouvier) 471 R.
- Stahl, Analyse (L. Schneider) 474 R.
- Aluminiumbest. i. demselb. (W. Schöneis) 475 R.
- Manganbest. n. Schneider 257 R.
- Phosphorbest. (H. Wdowiszewski) 392 R.
- Phosphorbest. in demselben (R. Zimmermann) 475 R.
- Schwefelbest. in demselben (W. Thörner) 475 R.
- Veränd. der chem. Zusammensetzung während der Bearbeitung (L. Rümp) 474 R.
- Steinkohlen, Schwefelbest. in dens. (A. Grittner) 328 R.
- Steine, ungeröstete, Sauerstoffgehalt derselben (W. Hampe) 392 R.
- Stickoxyd, Darstellung (F. Emich) 459 R.
- Verhalten gegen Ätzkali (F. Emich) 460 R.
- Verhalten gegen Sauerstoff (F. Emich) 460 R.
- Verhalten in höherer Temperatur (F. Emich) 459 R.
- Stickstoff, Best. (E. B. Voorhees) 390 R.
- Best. im Leuchtgas (C. H. New) 474 R.
- Best. in Nitraten, Salpetersäure-äthern und Nitroverbindungen nach Kjeldahl (M. L. Chenel) 472 R.
- Vereinig. mit alkal. Erden (Macquenne) 255 R.
- Stickstofflithium (L. Ouvrard) 255 R.
- Stickstoffperoxyd, Einfluss desselben auf das spez. Gew. der Salpetersäure (L. Marchlewsky) 377.
- Stickstoffphosphorchlorür (A. Bessow) 462 R.

- Schweflige Säure, Zers. durch Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen (Scheurer-Kestner) 327 R.
- Siedepunkte v. Chlor- und Bromzink (F. Freyer u. V. Meyer) 327 R.
- Silber, Nitrosilikat desselben (G. Rousseau u. G. Tite) 332 R.
- Trennung von Blei und Zink (M. E. Aubin) 333 R.
- — von Blei (R. Benedikt u. L. Gans) 390 R.
- Verhalten gegen Salzsäure unter Druck (W. Spring) 244.
- Silbersulfit (W. H. Sodeau) 389 R.
- Silberchlorid, Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 242.
- Silberhydrosol, Reindarst. (E. A. Schneider) 388 R.
- Silbernitrat, Verh. gegen das Reaktionsprod. aus schwefliger Säure und Jodoplatindiamminnitrat (O. Carlgren u. P. T. Cleve) 70.
- Silberoxyd, Verh. gegen Sauerstoff (M. A. Gorgeu) 468 R.
- Silberpermanganat, Zers. (M. A. Gorgeu) 468 R.
- Silberspiegel, Lichtmenge die von einem S. reflektiert wird (C, Zeit) 107 C.
- Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen (P. Schützenberger) 465 R.
- Spektralanalyse, quantit., Beitr. zu ders. (G. u. H. Krüfs) 104, Vergleich der verschied. Methoden ders. 104, Arbeit mit möglichst geringen Spaltbreiten 104, 106, nach Vierordt 104 C, nach polarisations-spektrophotometr. Verfahren 105, nach Hüfner 105.
- Spektrophotometer nach Hüfner 107. 108 C.
- nach Crova 109 C.
- nach Glan 109 C.
- Vergleich der Helligkeitszahlen derselben 109 C.
- Beleuchtungsmethoden derselben 110.
- Spektrophotometer, Verbesserung desselben nach G. u. H. Krüfs 122.
- Spiegel, metallische, Erhalten durch Reduktion der Metallchloride (W. Spring) 241.
- Stärke, Verhalten gegen Jod (G. Rouvier) 471 R.
- Stahl, Analyse (L. Schneider) 474 R.
- Aluminiumbest. i. demselb. (W. Schöneis) 475 R.
- Manganbest. n. Schneider 257 R.
- Phosphorbest. (H. Wdowiszewski) 392 R.
- Phosphorbest. in demselben (R. Zimmermann) 475 R.
- Schwefelbest. in demselben (W. Thörner) 475 R.
- Veränd. der chem. Zusammensetzung während der Bearbeitung (L. Rümp) 474 R.
- Steinkohlen, Schwefelbest. in dens. (A. Grittner) 328 R.
- Steine, ungeröstete, Sauerstoffgehalt derselben (W. Hampe) 392 R.
- Stickoxyd, Darstellung (F. Emich) 459 R.
- Verhalten gegen Ätzkali (F. Emich) 460 R.
- Verhalten gegen Sauerstoff (F. Emich) 460 R.
- Verhalten in höherer Temperatur (F. Emich) 459 R.
- Stickstoff, Best. (E. B. Voorhees) 390 R.
- Best. im Leuchtgas (C. H. New) 474 R.
- Best. in Nitraten, Salpetersäure-äthern und Nitroverbindungen nach Kjeldahl (M. L. Chenel) 472 R.
- Vereinig. mit alkal. Erden (Macquenne) 255 R.
- Stickstofflithium (L. Ouvrard) 255 R.
- Stickstoffperoxyd, Einfluss desselben auf das spez. Gew. der Salpetersäure (L. Marchlewsky) 377.
- Stickstoffphosphorchlorür (A. Bessow) 462 R.

Stickstoffverb. von Baryum u. Strontium (Macquenne) 255 R.  
 Stickstoffverbindungen, Molekularrefraktion (R. Bach) 384 R.  
 Strontium, Phosphate desselben (L. Barthe) 464 R.  
 — Verb. mit Stickstoff (Macquenne) 255 R.  
 Strontiumnatriumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 37.  
 Strontiumsalze, Reindarst. (Barthe u. Falières) 330 R.  
 Sulfate, Best. der Schwefelsäure auf volum. Wege (E. Stolle u. K. Farnsteiner) 390 R.  
 — Herst. wasserfreier krystallisierter auf trockenem Wege (P. Klapp) 467 R.  
 Sulfide, anorganische; Schwefelbest. durch Glühen im Sauerstoffstrom und Wasserstoffsuperoxyd (P. Jannasch und Wasowicz) 261 R.  
 — physikal. Beschaffenheit (H. Picton) 326 R.  
 Sulfinbasen (C. W. Blomstrand) 17 C.  
 Sulfoeyan im Leuchtgas, Bildung u. Verarbeitung (J. V. Esop) 394 R.

### T.

Temperaturen, Einfluss sehr niedriger, auf das Studium phys. und chem. Erscheinungen (R. Pictet) 456 R.  
 Thalliumsulfat zur Trennung von Jod und Chlor (P. Jannasch und K. Aschoff) 248.  
 Thermen von Bormio (C. Ochsenius) 478 R.  
 Thermoelektrische Erscheinungen bei Berührung von zwei Elektrolyten (H. Bagard) 458 R.  
 Thomasschlacke, Chemie ders. (M. A. von Reis) 394 R.  
 — Geh. an. Calciumphosphaten (O. Förster) 258 R.  
 Thon, farbiger aus Brasilien, Analyse, (A. Terrell) 476 R.

Thonerde, Rolle in Hochofenschlacken (Kofsmann) 394 R.  
 Thoriumsulfat, Isomorphie mit Uranylsulfat (W. F. Hillebrand und W. H. Melville) 251 R.  
 Titanoxyd, Vertheilung auf der Erdoberfläche (F. P. Dunnington) 387 R.  
 Titanverbindungen nach L. Lévy 386 R.  
 Titanwolframate nach Lecarme 425 C.  
 Titration von Eisenoxydsalzen 211, mit Kaliumjodid und Thiosulfat 211, mit Zinnchlorür (H. Moraht) 211, von Ferrocyankaliumlösungen mit Kaliumpermanganat (H. Moraht) 214.  
 Trennungen, elektrolytische von Metallen (E. F. Smith und D. L. Wallace) 333 R.  
 Trihalogenverb. des Cäsiums (H. L. Wells und S. L. Penfield) 85, Darstellungsmethoden 85, Farbe 86, Luftbeständigkeit 86, Verh. b. Erhitzen 87, gegen Lösungsmittel 87, krystallographische Eigensch. 88, Analyse ders. 93, Struktur ders. 99.  
 — des Kaliums und Rubidiums (Wells, Wheeler und Penfield) Darstellung 443, Farbe 443, Verhalten a. d. Luft 443, Schmelzbarkeit 444, Verh. gegen Lösungsmittel 445, Krystallographisches 445, Analyse 349, Theoretisches 455.  
 Trihydrazine, Darst. a. Ammoniumchromaten (M. E. Maumené) 387 R.  
 Trirhodanide, Derivate, Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Doppelrhodanide (O. Nordenskjöld) 137.

### U.

Überjodsäure 10 C. Verb. mit Molybdänsäure: Hexamolybdänperjodate 27, Hexamolybdänüberjodsäure 39, Monomolybdänperjodate (C. W. Blomstrand) 39.  
 — vergl. m. d. Orthophosphorsäure 11,  
 — Verb. mit Molybdänsäure und Wolframsäure (C. W. Blomstrand) 12.

Stickstoffverb. von Baryum u. Strontium (Macquenne) 255 R.  
 Stickstoffverbindungen, Molekularrefraktion (R. Bach) 384 R.  
 Strontium, Phosphate desselben (L. Barthe) 464 R.  
 — Verb. mit Stickstoff (Macquenne) 255 R.  
 Strontiumnatriumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 37.  
 Strontiumsalze, Reindarst. (Barthe u. Falières) 330 R.  
 Sulfate, Best. der Schwefelsäure auf volum. Wege (E. Stolle u. K. Farnsteiner) 390 R.  
 — Herst. wasserfreier krystallisierter auf trockenem Wege (P. Klapp) 467 R.  
 Sulfide, anorganische; Schwefelbest. durch Glühen im Sauerstoffstrom und Wasserstoffsuperoxyd (P. Jannasch und Wasowicz) 261 R.  
 — physikal. Beschaffenheit (H. Picton) 326 R.  
 Sulfinbasen (C. W. Blomstrand) 17 C.  
 Sulfoeyan im Leuchtgas, Bildung u. Verarbeitung (J. V. Esop) 394 R.

### T.

Temperaturen, Einfluss sehr niedriger, auf das Studium phys. und chem. Erscheinungen (R. Pictet) 456 R.  
 Thalliumsulfat zur Trennung von Jod und Chlor (P. Jannasch und K. Aschoff) 248.  
 Thermen von Bormio (C. Ochsenius) 478 R.  
 Thermoelektrische Erscheinungen bei Berührung von zwei Elektrolyten (H. Bagard) 458 R.  
 Thomasschlacke, Chemie ders. (M. A. von Reis) 394 R.  
 — Geh. an. Calciumphosphaten (O. Förster) 258 R.  
 Thon, farbiger aus Brasilien, Analyse, (A. Terrell) 476 R.

Thonerde, Rolle in Hochofenschlacken (Kofsmann) 394 R.  
 Thoriumsulfat, Isomorphie mit Uranylsulfat (W. F. Hillebrand und W. H. Melville) 251 R.  
 Titanoxyd, Vertheilung auf der Erdoberfläche (F. P. Dunnington) 387 R.  
 Titanverbindungen nach L. Lévy 386 R.  
 Titanwolframate nach Lecarme 425 C.  
 Titration von Eisenoxydsalzen 211, mit Kaliumjodid und Thiosulfat 211, mit Zinnchlorür (H. Moraht) 211, von Ferrocyankaliumlösungen mit Kaliumpermanganat (H. Moraht) 214.  
 Trennungen, elektrolytische von Metallen (E. F. Smith und D. L. Wallace) 333 R.  
 Trihalogenverb. des Cäsiums (H. L. Wells und S. L. Penfield) 85, Darstellungsmethoden 85, Farbe 86, Luftbeständigkeit 86, Verh. b. Erhitzen 87, gegen Lösungsmittel 87, krystallographische Eigensch. 88, Analyse ders. 93, Struktur ders. 99.  
 — des Kaliums und Rubidiums (Wells, Wheeler und Penfield) Darstellung 443, Farbe 443, Verhalten a. d. Luft 443, Schmelzbarkeit 444, Verh. gegen Lösungsmittel 445, Krystallographisches 445, Analyse 349, Theoretisches 455.  
 Trihydrazine, Darst. a. Ammoniumchromaten (M. E. Maumené) 387 R.  
 Trirhodanide, Derivate, Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Doppelrhodanide (O. Nordenskjöld) 137.

### U.

Überjodsäure 10 C. Verb. mit Molybdänsäure: Hexamolybdänperjodate 27, Hexamolybdänüberjodsäure 39, Monomolybdänperjodate (C. W. Blomstrand) 39.  
 — vergl. m. d. Orthophosphorsäure 11,  
 — Verb. mit Molybdänsäure und Wolframsäure (C. W. Blomstrand) 12.

Überschwefelsäure, Darstellung und Salze (Berthelot) 461 R.

Untersalpetersäure, Einfluss auf das spez. Gew. d. Salpetersäure (G. Lunge u. L. Marchlewsky) 260 R.

— Einfluss auf das Volum-Gewicht der Salpetersäure (G. Lunge) 461 R.

— zur Bestimmung des Jods 410 C.

Uranyleulfat, Isomorphie mit Thoriumsulfat (W. F. Hillebrand und W. H. Melville) 251 R.

## V.

Vanadinsäure, Best. durch Destillation mit Salzsäure und Kaliumbromid (Holverscheidt) 313 C.

— Best. mit Oxalsäure 313: in Vanadaten 315, neben Phosphorsäure 316, 313, neben Wolframsäure 316, 313, neben Molybdänsäure 316, 313 (A. Rosenheim und C. Friedheim).

Verbindungen, organische, entsprechn. den Trihalogenverb. d. Cäsiums (H. L. Wells und S. L. Penfield) 98 C.

Vesbium (T. L. Phipson) 466 R.

Vorlesungsversuch, betr. Diffusion der Gase (H. Biltz) 325 R.

— zur Demonstration d. oxyd. Wirkd. Ozons (Cl. Winkler) 32.

— zur Veranschaulichung von Kohlenstaubexplosionen (F. E. Therpe) 318.

— Zur Demonstration der Absorption des Wasserstoffs durch Palladium (Wilm) 257 R.

## W.

Wärme, Verw. in chem. Energie bei Erzeugung von Wassergas und Kohlendioxydgeneratorgas (Al. Naumann) 326 R.

Wasser, Analyse von Hunyadi-Janos-Wasser (J. W. Biggart) 476 R.

— Analyse des W. der Seen v. Aiguebelette etc. (Duparc und A. Delebecque) 476 R.

Wasser, Härtebestimmung (M. H. Courtonne) 259 R.

Wasseranalyse, Best. des gelösten Sauerstoffs (Matth. A. Adams) 473 R.

Wassergeneratorgas - Erzeugung (Al. Naumann) 326 R.

Wasserglas, Darstellung (Scheurer-Kestner) 393 R.

Wasserstoff, Maximaltension desselb. beim Entbinden durch Metalle (G. Tammann und W. Nernst) 252 R.  
— Occlusion durch Blei (J. Shields) 387 R.

Wasserstoffsuperoxyd, Nachweis durch Molybdänsäure (M. G. Deniges) 261 R.

— Einw. auf Molybdänsäure (C. Bärwald), Wolframsäure (Cammerer), Ammonium-Kaliummolybdat (Péchar) 51 C., auf normal. fluoxymolybdänsaures Kalium (Piccini) 51, Fluorverb. des Titans (Piccini) 52 C.

— Verh. gegen die Doppelrhodanide des Chroms (O. Nordenskjöld) 137.

— Verh. gegen das Reaktionsprodukt aus schwefliger Säure und Jodoplatin-diamminnitrat 18.

— Einw. auf Platodiaminsalze (C. Carlgreen und P. T. Cleve) 73.

— Verh. gegen Jod nach Lenssen 413 C.

— z. Schwefelbestimmung (P. Jannasch und W. Wasowicz) 261 R.

Wasserstoffverbindungen, Beziehn. zu der Sauerstoffverb. (Flavitzky) 252 R.

Wasserstrahlluftpumpen, Rückschlagventil (C. Haase) 391 R.

Wismut, Doppelhalogenide (C. Pliny) 464 R.

Wismutsäure (G. André) 332 R.

Wolfram, Atomgewicht desselben (C. Friedheim und R. Meyer) 80.

— Einw. auf Metallsalzlösungen (E. F. Smith) 360.

Wolframate, Herst. molybdänfreier 76.

Überschwefelsäure, Darstellung und Salze (Berthelot) 461 R.

Untersalpetersäure, Einfluss auf das spez. Gew. d. Salpetersäure (G. Lunge u. L. Marchlewsky) 260 R.

— Einfluss auf das Volum-Gewicht der Salpetersäure (G. Lunge) 461 R.

— zur Bestimmung des Jods 410 C.

Uranylsulfat, Isomorphie mit Thoriumsulfat (W. F. Hillebrand und W. H. Melville) 251 R.

## V.

Vanadinsäure, Best. durch Destillation mit Salzsäure und Kaliumbromid (Holverscheidt) 313 C.

— Best. mit Oxalsäure 313: in Vanadaten 315, neben Phosphorsäure 316, 313, neben Wolframsäure 316, 313, neben Molybdänsäure 316, 313 (A. Rosenheim und C. Friedheim).

Verbindungen, organische, entsprechn. den Trihalogenverb. d. Cäsiums (H. L. Wells und S. L. Penfield) 98 C.

Vesbium (T. L. Phipson) 466 R.

Vorlesungsversuch, betr. Diffusion der Gase (H. Biltz) 325 R.

— zur Demonstration d. oxyd. Wirkd. Ozons (Cl. Winkler) 32.

— zur Veranschaulichung von Kohlenstaubexplosionen (F. E. Therpe) 318.

— Zur Demonstration der Absorption des Wasserstoffs durch Palladium (Wilm) 257 R.

## W.

Wärme, Verw. in chem. Energie bei Erzeugung von Wassergas und Kohlendioxydgeneratorgas (Al. Naumann) 326 R.

Wasser, Analyse von Hunyadi-Janos-Wasser (J. W. Biggart) 476 R.

— Analyse des W. der Seen v. Aiguebelette etc. (Duparc und A. Delebecque) 476 R.

Wasser, Härtebestimmung (M. H. Courtonne) 259 R.

Wasseranalyse, Best. des gelösten Sauerstoffs (Matth. A. Adams) 473 R.

Wassergeneratorgas - Erzeugung (Al. Naumann) 326 R.

Wasserglas, Darstellung (Scheurer-Kestner) 393 R.

Wasserstoff, Maximaltension desselb. beim Entbinden durch Metalle (G. Tammann und W. Nernst) 252 R.  
— Occlusion durch Blei (J. Shields) 387 R.

Wasserstoffsuperoxyd, Nachweis durch Molybdänsäure (M. G. Deniges) 261 R.

— Einw. auf Molybdänsäure (C. Bärwald), Wolframsäure (Cammerer), Ammonium-Kaliummolybdat (Péchar) 51 C., auf normal. fluoxymolybdänsaures Kalium (Piccini) 51, Fluorverb. des Titans (Piccini) 52 C.

— Verh. gegen die Doppelrhodanide des Chroms (O. Nordenskjöld) 137.

— Verh. gegen das Reaktionsprodukt aus schwefliger Säure und Jodoplatin-diamminnitrat 18.

— Einw. auf Platodiaminsalze (C. Carlgreen und P. T. Cleve) 73.

— Verh. gegen Jod nach Lenssen 413 C.

— z. Schwefelbestimmung (P. Jannasch und W. Wasowicz) 261 R.

Wasserstoffverbindungen, Bezieh. zu der Sauerstoffverb. (Flavitzky) 252 R.

Wasserstrahlluftpumpen, Rückschlagventil (C. Haase) 391 R.

Wismut, Doppelhalogenide (C. Pliny) 464 R.

Wismutsäure (G. André) 332 R.

Wolfram, Atomgewicht desselben (C. Friedheim und R. Meyer) 80.

— Einw. auf Metallsalzlösungen (E. F. Smith) 360.

Wolframate, Herst. molybdänfreier 76.

Wolframate, Gehalt an Molybdän (C. Friedheim und R. Meyer) 76.

Wolframsäure, Trennung von Molybdänsäure nach Rose 76 C., nach Traube 77.

— qualitative Erkennung neben Molybdänsäure (C. Friedheim u. R. Meyer) 78.

### Z.

Zink, Best. als Oxyd (H. S. Warwick) 290.

— elektrolyt. Best. (H. S. Warwick) 290.

— Einfl. der Verdünnung auf die elektrolyt. Best. 296, der Temperatur auf dieselbe 269, des Polabstandes 297 (H. S. Warwick.)

— Trennung von Blei und Silber (M. E. Aubin) 333 R.

— — von Cadmium 300, von Cobalt 305, von Eisen 303, von Kupfer 299, von Mangan 299, von Nickel (H. S. Warwick) 305.

Zinkbestimmung, Volumetr. nach Schaffner 331 R.

Zinkblende, Analyse (M. E. Aubin) 333 R.

Zinkbromid, Siedepunkt (F. Freyer und V. Meyer) 327 R.

Zinkchlorid, Siedepunkt (Fr. Freyer und V. Meyer) 327 R.

Zinkformiat, Darst. (H. S. Warwick) 286.

Zinkit von Franklin, N. J. (P. Grofser) 477 R.

Zinkstaub, Verhalten und Bestimmung des Arsens in demselben beim Auflösen in Säuren (H. Schmidt) 354.

Zinn, Best. (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.

— — nach W. French 390 R.

— Doppelhalogenide (G. M. Richardson) 463 R.

— Legierung mit Natrium (H. Bailey) 387 R.

— Trennung von Arsen und Antimon durch Eisenchlorür und Oxalsäure (J. Clark) 471 R.

— — von Antimon, Blei und Kupfer (M. Schmidt und H. Dreyer) 471 R.

Zinnchlorür, Anwendung bei Arsenbestimmungen zur quantitativen Verflüchtigung des Arsenwasserstoffs (H. Schmidt) 357.

Zonenreaktionen, s. u. Apparat.

Wolframate, Gehalt an Molybdän (C. Friedheim und R. Meyer) 76.

Wolframsäure, Trennung von Molybdänsäure nach Rose 76 C., nach Traube 77.

— qualitative Erkennung neben Molybdänsäure (C. Friedheim u. R. Meyer) 78.

### Z.

Zink, Best. als Oxyd (H. S. Warwick) 290.

— elektrolyt. Best. (H. S. Warwick) 290.

— Einfl. der Verdünnung auf die elektrolyt. Best. 296, der Temperatur auf dieselbe 269, des Polabstandes 297 (H. S. Warwick.)

— Trennung von Blei und Silber (M. E. Aubin) 333 R.

— — von Cadmium 300, von Cobalt 305, von Eisen 303, von Kupfer 299, von Mangan 299, von Nickel (H. S. Warwick) 305.

Zinkbestimmung, Volumetr. nach Schaffner 331 R.

Zinkblende, Analyse (M. E. Aubin) 333 R.

Zinkbromid, Siedepunkt (F. Freyer und V. Meyer) 327 R.

Zinkchlorid, Siedepunkt (Fr. Freyer und V. Meyer) 327 R.

Zinkformiat, Darst. (H. S. Warwick) 286.

Zinkit von Franklin, N. J. (P. Grofser) 477 R.

Zinkstaub, Verhalten und Bestimmung des Arsens in demselben beim Auflösen in Säuren (H. Schmidt) 354.

Zinn, Best. (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.

— — nach W. French 390 R.

— Doppelhalogenide (G. M. Richardson) 463 R.

— Legierung mit Natrium (H. Bailey) 387 R.

— Trennung von Arsen und Antimon durch Eisenchlorür und Oxalsäure (J. Clark) 471 R.

— — von Antimon, Blei und Kupfer (M. Schmidt und H. Dreyer) 471 R.

Zinnchlorür, Anwendung bei Arsenbestimmungen zur quantitativen Verflüchtigung des Arsenwasserstoffs (H. Schmidt) 357.

Zonenreaktionen, s. u. Apparat.

## Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

### A.

- Ackroyd, W., Über ein atomistisches Farben-Kreuz 459 R.
- Adams, Matthew. A., Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes 473 R.
- Addyman, Fr. T., Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromwasserstoffsäure 253 R.
- Adkins, H., Beziehungen zwischen den Atomgewichten 384 R.
- Amagat, E. H., Über die Bestimmung der Dichte verflüssigter Gase und ihrer gesättigten Dämpfe. — Die kritische Temperatur der Kohlensäure 456 R.
- André, G., s. Berthelot.
- André, G., Eigenschaften der Wismuthsäure 332 R.
- Archbutt, L., Bestimmung der Kieselsäure im Thon 391 R.
- Arrhenius, Svante, Berechnung der Dissoziationswärme der Elektrolyte 383 R.
- Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters 457 R.
- Aschoff, K., s. Jannasch, P.
- Askenasy, P., und Meyer, Victor, Photochemische Notizen 459 R.
- — Untersuchungen über d. langsame Verbrennung von Gasgemischen 459 R.
- Aubin, M. Emile, Trennung und quantitative Bestimmung von Silber, Blei und Zink in aus Bleiglanz und Zinkblende zusammengesetzten Erzen 333 R.

### B.

- Bach, Robert, Thermochemie d. Hydrazins; Bemerkung über die Molekularrefraktion einiger Stickstoffverbindungen 384 R.
- Bachmetjew, P., Magnetismus und Atomgewicht 325 R.
- Baerwald, Verhalten des Molybdäns, Ammons gegen Wasserstoffsuperoxyd 51 C.
- Bagard, H., Über die thermoelektrischen Erscheinungen bei der Berührung von zwei Elektrolyten 457 R.
- Bailey, H., Legierung von Zinn mit Natrium von bestimmter Zusammensetzung 387 R.
- Bakhuis Rozeboom, H. W., Zusammensetzung des Meerwassers an der Küste von Holland 397 R.
- Balard, Verhalten des Bromwasserstoffs gegen Oxydationsmittel 407 C.
- Barba, W. P., Abfiltrierung des Kohlenschwammes 391 R.
- Anwendung von Asbest beim Filtrieren 391 R.
- Barth, K., Beiträge zur Kenntnis der komplexen Salze der schwefligen Säure 327 R.
- Barthe, L., Über die Phosphate des Strontiums 464 R.
- Barthe u. Fallières, Darstellung reiner Strontiumsalze 330 R.
- Bassett, Tabellarische Zusammenstellung der periodischen Beziehungen der Elemente 384 R.
- Baumann, A., Gasvolumetrische Jod- und Säurebestimmung 260 R.
- Beck, C. R., s. Shenstone, W. A.
- Behrend, R., Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen, 457 R.

## Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

### A.

- Ackroyd, W., Über ein atomistisches Farben-Kreuz 459 R.
- Adams, Matthew. A., Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes 473 R.
- Addyman, Fr. T., Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromwasserstoffsäure 253 R.
- Adkins, H., Beziehungen zwischen den Atomgewichten 384 R.
- Amagat, E. H., Über die Bestimmung der Dichte verflüssigter Gase und ihrer gesättigten Dämpfe. — Die kritische Temperatur der Kohlensäure 456 R.
- André, G., s. Berthelot.
- André, G., Eigenschaften der Wismuthsäure 332 R.
- Archbutt, L., Bestimmung der Kieselsäure im Thon 391 R.
- Arrhenius, Svante, Berechnung der Dissoziationswärme der Elektrolyte 383 R.
- Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters 457 R.
- Aschoff, K., s. Jannasch, P.
- Askenasy, P., und Meyer, Victor, Photochemische Notizen 459 R.
- — Untersuchungen über d. langsame Verbrennung von Gasgemischen 459 R.
- Aubin, M. Emile, Trennung und quantitative Bestimmung von Silber, Blei und Zink in aus Bleiglanz und Zinkblende zusammengesetzten Erzen 333 R.

### B.

- Bach, Robert, Thermochemie d. Hydrazins; Bemerkung über die Molekularrefraktion einiger Stickstoffverbindungen 384 R.
- Bachmetjew, P., Magnetismus und Atomgewicht 325 R.
- Baerwald, Verhalten des Molybdäns, Ammons gegen Wasserstoffsuperoxyd 51 C.
- Bagard, H., Über die thermoelektrischen Erscheinungen bei der Berührung von zwei Elektrolyten 457 R.
- Bailey, H., Legierung von Zinn mit Natrium von bestimmter Zusammensetzung 387 R.
- Bakhuis Rozeboom, H. W., Zusammensetzung des Meerwassers an der Küste von Holland 397 R.
- Balard, Verhalten des Bromwasserstoffs gegen Oxydationsmittel 407 C.
- Barba, W. P., Abfiltrierung des Kohlenschwammes 391 R.
- Anwendung von Asbest beim Filtrieren 391 R.
- Barth, K., Beiträge zur Kenntnis der komplexen Salze der schwefligen Säure 327 R.
- Barthe, L., Über die Phosphate des Strontiums 464 R.
- Barthe u. Fallières, Darstellung reiner Strontiumsalze 330 R.
- Bassett, Tabellarische Zusammenstellung der periodischen Beziehungen der Elemente 384 R.
- Baumann, A., Gasvolumetrische Jod- und Säurebestimmung 260 R.
- Beck, C. R., s. Shenstone, W. A.
- Behrend, R., Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen, 457 R.

- Behrend, H., Beobachtungen über die Bildungen von Mischkrystallen 478 R.
- Bell, J. C., Analysen von Schnee aus der Nachbarschaft chemischer Fabriken und von anderen Orten 476 R.
- Benedikt, R., Bürettenschwimmer 391 R.
- Analyse von Bleiglanz und Bleisulfat 392.
- und Gans, L., Verfahren zur quantitativen Trennung von Silber und Blei 390 R.
- Berglund, Best. des Broms mittels Kaliumbisulfat und -permanganat 246 C, 412 C.
- Bertazzi, Kaliumpermanganat, Verh. gegen konz. Schwefelsäure 82 C.
- Berthelot, Zur Kenntnis der Überschwefelsäure und ihrer Salze 461 R.
- Neue Beobachtungen über die flüchtigen stickstoffhaltigen Verbindungen der Pflanzenerde 396 R.
- und André, G., Beiträge zur Geschichte der stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzenerde 395 R.
- — Bestimmung der mineralischen Bestandteile der Pflanzenerde und ihre Rolle in der Landwirtschaft 395 R.
- — Kalorimetrische Untersuchungen über die Humussäure aus Zucker 397 R.
- — Über den der Erde eigentümlichen Geruch 396 R.
- — Über die Natur der Schwefelverbindungen des Bodens 396 R.
- — Über die Rolle, welche der Schwefel in den Pflanzen spielt 396 R.
- — Über die spontane Oxydation der Humussäure und der Pflanzenerde 397 R.
- — Untersuchungen über die Humussubstanzen 397 R.
- Berzelius, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure zur Trennung von Bromiden und Chloriden 409 C.
- Besemfelder, E., Reagensrohr zur Hervorrufung von Zonenreaktionen 473 R.
- Besson, A., Ammoniakverbindungen mit Borbromid und Borjodid 385 R.
- Über Chlorobromide des Kohlenstoffs 254 R.
- Über die Zersetzung des Phosphorpentachlorid - Ammoniaks durch die Wärme, das Stickstoffphosphorchlorür und das Phospham 462 R.
- Beyerinck, M. W., Fernwirkungen wässriger Lösungen auf Wasserdunst, 383 R.
- Biggart, J. W., Die Zusammensetzung des „Hunyadi Janos“-Wassers 476 R.
- Biltz, H., Vorlesungsversuche, die Diffusion der Gase betreffend 325 R.
- Binder, G. A., Versuche über die Löslichkeit einiger Mineralien 476 R.
- Blomstrand, C. W., Jodsäure 10 C.
- Überjodsäure 10 C.
- Zur Kenntnis der Doppelsäuren des siebenatomigen Jods 10.
- Blümcke, Ad., Labile Gleichgewichtszustände bei Gemengen zweier Stoffe unterhalb der Schmelztemperatur beider 382 R.
- De Boisbaudran, Lecoq, Untersuchungen über das Samarium 465 R.
- Über das elektrische Spektrum des Galliums 465 R.
- Böttger, Oxydirende Wirkung des Ozons 82 C.
- Borchers, W., Verwendung des elektrischen Stromes für trockene metallurgische Proben 334 R.
- Bourgeois, M. Léon, u. Traube, H., Künstliche Darstellung des Dolomits 330 R.
- Brandhorst u. Kraut, Phosphorwolframate 426 C.
- Bremer, H., s. Krüfs, G. u. H.
- Brun, E., Verbindungen von Kupferjodür mit Ammoniumthiosulfat 468 R.
- Bunte, H., Wertbestimmung der Kohle 393 R.

- Behrend, H., Beobachtungen über die Bildungen von Mischkrystallen 478 R.
- Bell, J. C., Analysen von Schnee aus der Nachbarschaft chemischer Fabriken und von anderen Orten 476 R.
- Benedikt, R., Bürettenschwimmer 391 R.
- Analyse von Bleiglanz und Bleisulfat 392.
- und Gans, L., Verfahren zur quantitativen Trennung von Silber und Blei 390 R.
- Berglund, Best. des Broms mittels Kaliumbisulfat und -permanganat 246 C, 412 C.
- Bertazzi, Kaliumpermanganat, Verh. gegen konz. Schwefelsäure 82 C.
- Berthelot, Zur Kenntnis der Überschwefelsäure und ihrer Salze 461 R.
- Neue Beobachtungen über die flüchtigen stickstoffhaltigen Verbindungen der Pflanzenerde 396 R.
- und André, G., Beiträge zur Geschichte der stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzenerde 395 R.
- — Bestimmung der mineralischen Bestandteile der Pflanzenerde und ihre Rolle in der Landwirtschaft 395 R.
- — Kalorimetrische Untersuchungen über die Humussäure aus Zucker 397 R.
- — Über den der Erde eigentümlichen Geruch 396 R.
- — Über die Natur der Schwefelverbindungen des Bodens 396 R.
- — Über die Rolle, welche der Schwefel in den Pflanzen spielt 396 R.
- — Über die spontane Oxydation der Humussäure und der Pflanzenerde 397 R.
- — Untersuchungen über die Humussubstanzen 397 R.
- Berzelius, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure zur Trennung von Bromiden und Chloriden 409 C.
- Besemfelder, E., Reagensrohr zur Hervorrufung von Zonenreaktionen 473 R.
- Besson, A., Ammoniakverbindungen mit Borbromid und Borjodid 385 R.
- Über Chlorobromide des Kohlenstoffs 254 R.
- Über die Zersetzung des Phosphorpentachlorid - Ammoniaks durch die Wärme, das Stickstoffphosphorchlorür und das Phospham 462 R.
- Beyerinck, M. W., Fernwirkungen wässriger Lösungen auf Wasserdunst, 383 R.
- Biggart, J. W., Die Zusammensetzung des „Hunyadi Janos“-Wassers 476 R.
- Biltz, H., Vorlesungsversuche, die Diffusion der Gase betreffend 325 R.
- Binder, G. A., Versuche über die Löslichkeit einiger Mineralien 476 R.
- Blomstrand, C. W., Jodsäure 10 C.
- Überjodsäure 10 C.
- Zur Kenntnis der Doppelsäuren des siebenatomigen Jods 10.
- Blümcke, Ad., Labile Gleichgewichtszustände bei Gemengen zweier Stoffe unterhalb der Schmelztemperatur beider 382 R.
- De Boisbaudran, Lecoq, Untersuchungen über das Samarium 465 R.
- Über das elektrische Spektrum des Galliums 465 R.
- Böttger, Oxydirende Wirkung des Ozons 82 C.
- Borchers, W., Verwendung des elektrischen Stromes für trockene metallurgische Proben 334 R.
- Bourgeois, M. Léon, u. Traube, H., Künstliche Darstellung des Dolomits 330 R.
- Brandhorst u. Kraut, Phosphorwolframate 426 C.
- Bremer, H., s. Krüfs, G. u. H.
- Brun, E., Verbindungen von Kupferjodür mit Ammoniumthiosulfat 468 R.
- Bunte, H., Wertbestimmung der Kohle 393 R.

Burgemeister, A., Gasapparat für Laboratorien 391 R.

C.

Cammerer, Verhalten des Wasserstoff-superoxyds gegen Molybdänsäure 51 C.

Carlgren, O., u. Cleve, P. T., Über einige ammoniakal. Platinverb. 64.

Carnegie, Kritik der Jodbestimmung nach Duflos 412 C.

Carnot, A., Bestimmung des Fluors in fossilen und nicht fossilen Knochen 475 R.

— Über den Fluorgehalt verschiedener natürlicher Phosphate 477 R.

— Über die Bestimmung des Fluors 472 R.

— Untersuchung von Antimonmineralien 398 R.

Causse, M. H., Zersetzung des Antimontrichlorides in gesättigten Lösungen von Chlornatrium 256 R.

— Löslichkeit des Tri- und Bicalciumphosphats in Lösungen von Phosphorsäure 330 R., 386 R.

— Über das saure Antimonit des Brennkatechins 466 R.

Cavazzi, Best. von Brom neben Chlor durch Barymsuperoxyd und Schwefelsäure 410 C.

Mc Cay, L. W. Notiz über einen qualitativen Nachweis des Chroms 470 R.

Chenel, M. L., Über die Bestimmung des Stickstoffs in den Nitraten, den Äthern der Salpetersäure und den Nitroderivaten nach der Methode von Kjeldahl 472 R.

Charpy, G., Über die Bestimmung des chemischen Gleichgewichts in Lösungen 457 R.

— Über die Dichtigkeiten wässriger Lösungen 457 R.

— Bestimmung des Zustandes gelöster Salze aus dem Studium der Kontraktion 326 R.

Le Chatelier, H., Gleichgewicht chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck 382 R.

Christensen, Odin T., Rhodanchromammoniakverb. 141 C.

Chrustschow, K. D., Über das Vorkommen des Germaniums im Samarskit 465 R.

Clarke, F. W., s. Schneider, E. A.

Clarke, F. W., u. Schneider, E. A., Versuche über die Konstitution einiger Glimmer und Chlorite 343.

Clarke, F. W., Tschermaks Theorie der Chloritgruppe und ihre Alternative 264.

Clark, J., Trennung von Arsen, Antimon und Zinn 471 R.

Classen, A., Zusammensetzung des Berlinerblaus 212 C.

Claus, Einw. von Cyanquecksilber auf kupferhalt. Palladiumlösungen 222 C.

— Verhalten der Rutheniumverb. gegen Schwefelwasserstoff 217 C, der Rhodiumverb. gegen Schwefelwasserstoff 218 C, der Osmiumverb. gegen Schwefelwasserstoff 218 C.

Cleve, s. Carlgren.

Cleve, Chromodiamminrhodanid - Rhodanammonium, Konst. desselben 127 C.

— Jodoplatindiamminverb. 65 C.

Colefax, A., Veränderung einer angesäuerten Natriumthiosulfatlösung bei Belassung der Zersetzungsprodukte in der Lösung 328 R.

Colon, Einwirk. von Salzsäure unter Druck auf Silber, Platin, Gold 244 C.

Coloman, J. B., u. Granger, J. D., Die maßanalytische Bestimmung von phosphorsaurem Kalk mit Uranlösung 470 R.

Corleis, E., Molybdängeh. der Wolframsäure 76 C.

Courtonne, M. H., Unveränderliche Titerflüssigkeit zur Härtebestimmung des Wassers 259 R.

Crofs, C. F., Chromosulfate 388 R.

Burgemeister, A., Gasapparat für Laboratorien 391 R.

C.

Cammerer, Verhalten des Wasserstoff-superoxyds gegen Molybdänsäure 51 C.

Carlgren, O., u. Cleve, P. T., Über einige ammoniakal. Platinverb. 64.

Carnegie, Kritik der Jodbestimmung nach Duflos 412 C.

Carnot, A., Bestimmung des Fluors in fossilen und nicht fossilen Knochen 475 R.

— Über den Fluorgehalt verschiedener natürlicher Phosphate 477 R.

— Über die Bestimmung des Fluors 472 R.

— Untersuchung von Antimonmineralien 398 R.

Causse, M. H., Zersetzung des Antimontrichlorides in gesättigten Lösungen von Chlornatrium 256 R.

— Löslichkeit des Tri- und Bicalciumphosphats in Lösungen von Phosphorsäure 330 R., 386 R.

— Über das saure Antimonit des Brennkatechins 466 R.

Cavazzi, Best. von Brom neben Chlor durch Barymsuperoxyd und Schwefelsäure 410 C.

Mc Cay, L. W. Notiz über einen qualitativen Nachweis des Chroms 470 R.

Chenel, M. L., Über die Bestimmung des Stickstoffs in den Nitraten, den Äthern der Salpetersäure und den Nitroderivaten nach der Methode von Kjeldahl 472 R.

Charpy, G., Über die Bestimmung des chemischen Gleichgewichts in Lösungen 457 R.

— Über die Dichtigkeiten wässriger Lösungen 457 R.

— Bestimmung des Zustandes gelöster Salze aus dem Studium der Kontraktion 326 R.

Le Chatelier, H., Gleichgewicht chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck 382 R.

Christensen, Odin T., Rhodanchromammoniakverb. 141 C.

Chrustschow, K. D., Über das Vorkommen des Germaniums im Samarskit 465 R.

Clarke, F. W., s. Schneider, E. A.

Clarke, F. W., u. Schneider, E. A., Versuche über die Konstitution einiger Glimmer und Chlorite 343.

Clarke, F. W., Tschermaks Theorie der Chloritgruppe und ihre Alternative 264.

Clark, J., Trennung von Arsen, Antimon und Zinn 471 R.

Classen, A., Zusammensetzung des Berlinerblaus 212 C.

Claus, Einw. von Cyanquecksilber auf kupferhalt. Palladiumlösungen 222 C.

— Verhalten der Rutheniumverb. gegen Schwefelwasserstoff 217 C, der Rhodiumverb. gegen Schwefelwasserstoff 218 C, der Osmiumverb. gegen Schwefelwasserstoff 218 C.

Cleve, s. Carlgren.

Cleve, Chromodiamminrhodanid - Rhodanammonium, Konst. desselben 127 C.

— Jodoplatindiamminverb. 65 C.

Colefax, A., Veränderung einer angesäuerten Natriumthiosulfatlösung bei Belassung der Zersetzungsprodukte in der Lösung 328 R.

Colon, Einwirk. von Salzsäure unter Druck auf Silber, Platin, Gold 244 C.

Coloman, J. B., u. Granger, J. D., Die maßanalytische Bestimmung von phosphorsaurem Kalk mit Uranlösung 470 R.

Corleis, E., Molybdängeh. der Wolframsäure 76 C.

Courtonne, M. H., Unveränderliche Titerflüssigkeit zur Härtebestimmung des Wassers 259 R.

Crofs, C. F., Chromosulfate 388 R.

Culloch, Bestimmung des Jods in Jodiden durch Kaliumpermanganat 409 C.

— Bestimmung von Brom neben Chlor und Jod 410 C.

#### D.

Dambergis, A. K., Mineralquellen von Aedepsos 259 R.

Davis, G. E., Über die Leuchtkraft des Leuchtgases 474 R.

Debray, Phosphormolybdänsäure 424 C.

Dechan, Trennung der Halogene mittels Kaliumbichromat u. Schwefelsäure 411 C.

Delebecque, s. Duparc.

Denigès, M. G., Molybdänsäurereaktion auf Wasserstoffsperoxyd, 261 R.

van Deventer, Ch. M., u. van de Stadt, H. J., Theorie der Löslichkeitskurve 257 R.

Dewar, Chemische Arbeiten Faradays in Beziehung zur modernen Wissenschaft 382 R.

Ditte, A., Über Metallborate 254 R.

Donath, Trennung der Halogene durch Chromsäure 411 C.

Drechsel, Phosphorwolframate 426 C.

Dreyer, H., s. Schmidt, M.

Duflos, Zersetzung der Jodide durch Eisenchlorid und Bestimmung des Jods 412 C.

Dumas, Reindarstell. der Metalle aus Chloriden 240 C.

Dunnington, F. P., Verteilung von Titanoxyd auf der Erdoberfläche 387 R.

Duparc u. Delebecque, A., Über das Wasser und den Schlamm der Seen von Aiguebelette, Paladru, Nantua und Sylans 476 R.

Dupré, s. Golfier Besseyre.

#### E.

Eckelt, J. L. C., Flusssäure-Transportgefäß 391 R

Emich, F., Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd 460 R.

— Über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd 460 R.

— Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur 459 R.

— Zur Darstellung des Stickoxydes 459 R.

Esop, J. V., Sulfoeyan des Leuchtgases; Bildung und Verarbeitung 394 R.

Etz, P., s. Jannasch, P.

Eversched, F., s. Green, A. G.

Ewan, T., Über die Absorptionsspektren einiger Kupfersalze in wässriger Lösung 457 R.

#### F.

Fairley, F., Über die Verunreinigungen des Leuchtgases 474 R.

— Verh. der Chromate gegen Wasserstoffsperoxyd 51 C.

Fallières, s. Barthe.

— Kritik der Jodbestimmung nach Duflos 412 C.

Farnsteiner, K., Zur maßanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure 390 R.

Fehling, Konzentration des Bromgehalts bei Gegenwart von Chloriden 409 C.

Kubierschky, K. und Feit, W., Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit 385 R.

Feufsnier, Untersuchung der Spektren von Salzlösungen 114 C.

Field, E., Chromsäure 466 R.

Figuier, Bestimmung des Broms in Bromiden mittels Chlorwasser 408 C.

Finkener, Einfluß von Bromiden auf die Bestimmung der Jodide mittels Jodsäure und von salpetriger Säure auf Chloroform 411 C.

Culloch, Bestimmung des Jods in Jodiden durch Kaliumpermanganat 409 C.

— Bestimmung von Brom neben Chlor und Jod 410 C.

#### D.

Dambergis, A. K., Mineralquellen von Aedepsos 259 R.

Davis, G. E., Über die Leuchtkraft des Leuchtgases 474 R.

Debray, Phosphormolybdänsäure 424 C.

Dechan, Trennung der Halogene mittels Kaliumbichromat u. Schwefelsäure 411 C.

Delebecque, s. Duparc.

Denigès, M. G., Molybdänsäurereaktion auf Wasserstoffsperoxyd, 261 R.

van Deventer, Ch. M., u. van de Stadt, H. J., Theorie der Löslichkeitskurve 257 R.

Dewar, Chemische Arbeiten Faradays in Beziehung zur modernen Wissenschaft 382 R.

Ditte, A., Über Metallborate 254 R.

Donath, Trennung der Halogene durch Chromsäure 411 C.

Drechsel, Phosphorwolframate 426 C.

Dreyer, H., s. Schmidt, M.

Duflos, Zersetzung der Jodide durch Eisenchlorid und Bestimmung des Jods 412 C.

Dumas, Reindarstell. der Metalle aus Chloriden 240 C.

Dunnington, F. P., Verteilung von Titanoxyd auf der Erdoberfläche 387 R.

Duparc u. Delebecque, A., Über das Wasser und den Schlamm der Seen von Aiguebelette, Paladru, Nantua und Sylans 476 R.

Dupré, s. Golfier Besseyre.

#### E.

Eckelt, J. L. C., Flußsäure-Transportgefäß 391 R

Emich, F., Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd 460 R.

— Über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd 460 R.

— Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur 459 R.

— Zur Darstellung des Stickoxydes 459 R.

Esop, J. V., Sulfoeyan des Leuchtgases; Bildung und Verarbeitung 394 R.

Etz, P., s. Jannasch, P.

Eversched, F., s. Green, A. G.

Ewan, T., Über die Absorptionsspektren einiger Kupfersalze in wässriger Lösung 457 R.

#### F.

Fairley, F., Über die Verunreinigungen des Leuchtgases 474 R.

— Verh. der Chromate gegen Wasserstoffsperoxyd 51 C.

Fallières, s. Barthe.

— Kritik der Jodbestimmung nach Duflos 412 C.

Farnsteiner, K., Zur maßanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure 390 R.

Fehling, Konzentration des Bromgehalts bei Gegenwart von Chloriden 409 C.

Kubierschky, K. und Feit, W., Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit 385 R.

Feufsnier, Untersuchung der Spektren von Salzlösungen 114 C.

Field, E., Chromsäure 466 R.

Figuier, Bestimmung des Broms in Bromiden mittels Chlorwasser 408 C.

Finkener, Einfluß von Bromiden auf die Bestimmung der Jodide mittels Jodsäure und von salpetriger Säure auf Chloroform 411 C.

Finkener, Einfluss von Chloriden auf die Bestimmung von Jodiden mittels titrierten Chlorwassers 408 C.  
 — Bestimmung des Jods in Jodiden durch Chlorwasser und Kaliumbromid 408 C.  
 — Einfluss von Fremdkörpern auf die Brombestimmung nach Figuier 408 C.  
 Flavitzky, Beziehungen zwischen den Formen der Sauerstoff- und der Wasserstoffverbindungen 252 R.  
 Fleurent, E., Einwirkung von Cyankalium auf ammoniakalisches Kupferchlorid 468 R.  
 Fock, A., Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung 325 R.  
 Förster, F., s. Mylius, F.  
 Förster, O., Bildung und Verhalten bas. Calciumphosphate und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke 258 R.  
 — Phosphorsäure-Bestimmung nach der Molybdänmethode 390 C.  
 Fourcroy und Vauquelin, Verhalten des Cyankaliums gegen Palladiumsalze 222 C.  
 Frankel, L. K., Oxydation von Metallarseniden durch den elektrischen Strom 387 R.  
 Freyer, F., und Meyer, Victor, Siedepunkt des Chlor- und Bromzinks und Entzündungstemperatur des Knallgases 327 R.  
 Fremery, Arsenwolframate 425 C.  
 French, W., Bestimmung von Gold, Zinn und Cadmium in Legierungen 390 R.  
 Frenkel, Mich., Beiträge zur Kenntnis der Palladiumverbindung. 216.  
 Fresenius, Jodbestimmung durch salpetrige Säure, Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff 410 C.  
 — Einfluss von Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen auf die Brombestimmung nach Figuier 408 C.

Friedel, G., Über eine neue Veröffentlichung, den Melanophlogit betreffend 477 R.  
 — C., u. Sarasin, E., Über die künstliche Darstellung verschiedener Mineralien 477 R.  
 Friedheim, C., s. Rosenheim, A.  
 Friedheim, C., Auffass. der komplex. Salze; Krit. von Blomsstrand 19.  
 — Vanadinsäure, C., Trennung von Wolframsäure 79 C.  
 — C., und Meyer, Richard, Üb. d. Herst. molybdänfreier Wolframate 76.  
 — — Über die quant. Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod 407.

#### G.

Gal, J., Über den aus Schwefeldampf erhaltenen weichen Schwefel 461 R.  
 Gans, L., s. Benedikt, R.  
 Gay-Lussac, Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren gegen Oxydationsmittel 407 C.  
 Gibbins, B. H., Über die Glasersche Methode zur Bestimmung von Eisen und Aluminium 389 R.  
 Gibbs, Arsenwolframate 425 C.  
 — Phosphorwolframate 424 C.  
 Gilpin, J. E., Versuche mit Merkurohypochlorosulphit 465 R.  
 Gladstone, Untersuchung der Farbenänderung von Salzlösungen auf spektralanalytischem Wege 113 C.  
 Godeffroy, Lösl. der Cäsiumsalze 100 C.  
 Golfier-Besseyre und Dupré, A. F., Unters. der Jodide mittels Chlorwasser 408 C.  
 Gooch, Trennung der Halogene 144 C.  
 — und Brownig, Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom durch Kaliumarseniat und Schwefelsäure 411 C.  
 — und Ensign, Bestimmung von

Finkener, Einfluss von Chloriden auf die Bestimmung von Jodiden mittels titrierten Chlorwassers 408 C.  
 — Bestimmung des Jods in Jodiden durch Chlorwasser und Kaliumbromid 408 C.  
 — Einfluss von Fremdkörpern auf die Brombestimmung nach Figuier 408 C.  
 Flavitzky, Beziehungen zwischen den Formen der Sauerstoff- und der Wasserstoffverbindungen 252 R.  
 Fleurent, E., Einwirkung von Cyankalium auf ammoniakalisches Kupferchlorid 468 R.  
 Fock, A., Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung 325 R.  
 Förster, F., s. Mylius, F.  
 Förster, O., Bildung und Verhalten bas. Calciumphosphate und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke 258 R.  
 — Phosphorsäure-Bestimmung nach der Molybdänmethode 390 C.  
 Fourcroy und Vauquelin, Verhalten des Cyankaliums gegen Palladiumsalze 222 C.  
 Frankel, L. K., Oxydation von Metallarseniden durch den elektrischen Strom 387 R.  
 Freyer, F., und Meyer, Victor, Siedepunkt des Chlor- und Bromzinks und Entzündungstemperatur des Knallgases 327 R.  
 Fremery, Arsenwolframate 425 C.  
 French, W., Bestimmung von Gold, Zinn und Cadmium in Legierungen 390 R.  
 Frenkel, Mich., Beiträge zur Kenntnis der Palladiumverbindung. 216.  
 Fresenius, Jodbestimmung durch salpetrige Säure, Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff 410 C.  
 — Einfluss von Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen auf die Brombestimmung nach Figuier 408 C.

Friedel, G., Über eine neue Veröffentlichung, den Melanophlogit betreffend 477 R.  
 — C., u. Sarasin, E., Über die künstliche Darstellung verschiedener Mineralien 477 R.  
 Friedheim, C., s. Rosenheim, A.  
 Friedheim, C., Auffass. der komplex. Salze; Krit. von Blomsstrand 19.  
 — Vanadinsäure, C., Trennung von Wolframsäure 79 C.  
 — C., und Meyer, Richard, Üb. d. Herst. molybdänfreier Wolframate 76.  
 — — Über die quant. Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod 407.

#### G.

Gal, J., Über den aus Schwefeldampf erhaltenen weichen Schwefel 461 R.  
 Gans, L., s. Benedikt, R.  
 Gay-Lussac, Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren gegen Oxydationsmittel 407 C.  
 Gibbins, B. H., Über die Glasersche Methode zur Bestimmung von Eisen und Aluminium 389 R.  
 Gibbs, Arsenwolframate 425 C.  
 — Phosphorwolframate 424 C.  
 Gilpin, J. E., Versuche mit Merkurohypochlorosulphit 465 R.  
 Gladstone, Untersuchung der Farbenänderung von Salzlösungen auf spektralanalytischem Wege 113 C.  
 Godeffroy, Lösl. der Cäsiumsalze 100 C.  
 Golfier-Besseyre und Dupré, A. F., Unters. der Jodide mittels Chlorwasser 408 C.  
 Gooch, Trennung der Halogene 144 C.  
 — und Brownig, Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom durch Kaliumarseniat und Schwefelsäure 411 C.  
 — und Ensign, Bestimmung von

- Brom neben Jod durch Kaliumnitrit und Schwefelsäure 411 C.
- Gooch und Hart, T. S., Spektroskopische Entdeckung und Bestimmung von Kalium 389 R.
- und Mar, Bestimmung von Jod neben Chlor durch salpetrige Säure und Schwefelsäure 410 C.
- Gorgeu, M. A., Über die Zersetzung des Silberpermanganates und über eine besondere Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Silberoxyd 468 R.
- Gowan, G. Mc., Jodometrische Bestimmung von Chlorsäure in Chloraten 260 R.
- Grange, Trennung des Jods von Chlor und Brom durch Untersalpetersäure 410 C.
- Granger, J. D., s. Coloman, J. B.
- Green und Evershed, F., Methode zur Bestimmung von salpetriger Säure 390 R.
- Grittner, A., Quantitative Trennung der Barytgruppe 261 R.
- Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen 328 R.
- Große, Berechnung der Lichtstärke eines Nicholschen Prismas 108 C.
- Großser, P., Zinkitkrystalle von Franklin, N. J. 477 R.
- Groth, P., Krystallform der Platinmetalle 220 C.
- Guenez, E., Über die Darstellung und die Eigenschaften des Arsencyanürs 465 R.
- Guntz, Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen und Mangan 257 R.
- Die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Eisen 468 R.
- Über einige Eigenschaften des Mangans 466 R.
- Über die mutmaßliche Anwesenheit von Kohlenoxydeisen in gewissen Beleuchtungsgasen 474 R.
- H.**
- Haack, K., Trennung der Arsen- und Phosphorsäure von Quecksilber und Bestimmung von Salpetersäure, Chlor, sowie Natrium bei Gegenwart von Quecksilber und Phosphor- oder Arsensäure 391 R.
- Haase, C., Rückschlagventil für Wasserstrahl-Luftpumpen 391 R.
- Habermann, J., Über einige neue chemische Versuche und Apparate 469 R.
- Herstellung bas. Kupfersulfate 406 C.
- Hampe, W., Gleichzeitige Fällung von Kupfer und Antimon durch den galvanischen Strom 390 R.
- Chloratmethode 389 R.
- Sauerstoffgehalt ungerösteter Steine 392 R.
- Hart, T. S., s. Gooch, F. A.
- Hartley, W. N., Einwirkung der Wärme auf Lösungen von Chromoxydsalzen 259 R.
- Hafsreidter, V., s. Prost, E.
- Henrich, F., Über die von Bunsen aufgestellten Gleichungen, welche die Absorptionskoeffizienten der Gase zu berechnen gestatten 457 R.
- Heräus, W. C., Erfahrungen an Schwefelsäure - Konzentrations - Apparaten aus Platingoldkombination im Betrieb 475 R.
- Herty, Ch. H., Über die Doppelhalogenide des Bleis 463 R.
- Heumann, Ozon aus Kaliumpermanganat 82 C.
- Hillebrand, W. F., und Melville, W. H., Isomorphismus und Zusammensetzung von Thorium- und Uranyl-Sulfat 251 R.
- Himly, Kaliumgoldcyanür, Verhalten gegen Salzsäure 228 C.
- Hüfner, Polarisationsmethode 105 C., Spektrophotometer älterer Art 107 C., — neuerer Art 108 C.
- Hundeshagen, Fr., Molybdänsulfid: Überführung in Molybdänsäure 77 C.

- Brom neben Jod durch Kaliumnitrit und Schwefelsäure 411 C.
- Gooch und Hart, T. S., Spektroskopische Entdeckung und Bestimmung von Kalium 389 R.
- und Mar, Bestimmung von Jod neben Chlor durch salpetrige Säure und Schwefelsäure 410 C.
- Gorgeu, M. A., Über die Zersetzung des Silberpermanganates und über eine besondere Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Silberoxyd 468 R.
- Gowan, G. Mc., Jodometrische Bestimmung von Chlorsäure in Chloraten 260 R.
- Grange, Trennung des Jods von Chlor und Brom durch Untersalpetersäure 410 C.
- Granger, J. D., s. Coloman, J. B.
- Green und Evershed, F., Methode zur Bestimmung von salpetriger Säure 390 R.
- Grittner, A., Quantitative Trennung der Barytgruppe 261 R.
- Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen 328 R.
- Große, Berechnung der Lichtstärke eines Nicholschen Prismas 108 C.
- Großser, P., Zinkitkrystalle von Franklin, N. J. 477 R.
- Groth, P., Krystallform der Platinmetalle 220 C.
- Guenez, E., Über die Darstellung und die Eigenschaften des Arsencyanürs 465 R.
- Guntz, Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen und Mangan 257 R.
- Die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Eisen 468 R.
- Über einige Eigenschaften des Mangans 466 R.
- Über die mutmaßliche Anwesenheit von Kohlenoxydeisen in gewissen Beleuchtungsgasen 474 R.
- H.**
- Haack, K., Trennung der Arsen- und Phosphorsäure von Quecksilber und Bestimmung von Salpetersäure, Chlor, sowie Natrium bei Gegenwart von Quecksilber und Phosphor- oder Arsensäure 391 R.
- Haase, C., Rückschlagventil für Wasserstrahl-Luftpumpen 391 R.
- Habermann, J., Über einige neue chemische Versuche und Apparate 469 R.
- Herstellung bas. Kupfersulfate 406 C.
- Hampe, W., Gleichzeitige Fällung von Kupfer und Antimon durch den galvanischen Strom 390 R.
- Chloratmethode 389 R.
- Sauerstoffgehalt ungerösteter Steine 392 R.
- Hart, T. S., s. Gooch, F. A.
- Hartley, W. N., Einwirkung der Wärme auf Lösungen von Chromoxydsalzen 259 R.
- Hafsreidter, V., s. Prost, E.
- Henrich, F., Über die von Bunsen aufgestellten Gleichungen, welche die Absorptionskoeffizienten der Gase zu berechnen gestatten 457 R.
- Heräus, W. C., Erfahrungen an Schwefelsäure - Konzentrations - Apparaten aus Platingoldkombination im Betrieb 475 R.
- Herty, Ch. H., Über die Doppelhalogenide des Bleis 463 R.
- Heumann, Ozon aus Kaliumpermanganat 82 C.
- Hillebrand, W. F., und Melville, W. H., Isomorphismus und Zusammensetzung von Thorium- und Uranyl-Sulfat 251 R.
- Himly, Kaliumgoldeyanür, Verhalten gegen Salzsäure 228 C.
- Hüfner, Polarisationsmethode 105 C., Spektrophotometer älterer Art 107 C., — neuerer Art 108 C.
- Hundeshagen, Fr., Molybdänsulfid: Überführung in Molybdänsäure 77 C.

Holverseidtt, Best. der Vanadinsäure durch Salzsäure und Kaliumbromid 313 C.

Hof, J., Keramohalit von Tenerifa 477 R.

van't Hoff, J. H., Zur Theorie der Lösungen 457 R.

Holleman, A. F., Die Prüfung von Platinchlorid auf Reinheit 470 R.

### J.

Jannasch, P., Einfache Methode zur quantitativen Analyse des Bleiglanzes 261 R.

— und Aschoff, K., Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz und in bleihaltigen Mineralien 261 R.

— — Eine neue direkte Trennung von Chlor, Brom und Jod 144, 245, 412 C.

— — Über die quantitative Trennung von Jod und Chlor auf dem Wege direkter Fällung durch Thalliumsulfat 248.

— und Etz, P., Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom 261 R.

— — Quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromstrom 333 R.

— und Wasowicz, V., Bestimmung des Schwefels in anorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben im Sauerstoffstrom bei Glühtemperatur und Auffangen der gebildeten Oxydationsprodukte in einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd 261 R.

Jean, Ferdinand, und Trillat, Zur Bestimmung des Kaliums 389 R.

Jngle, H., s. Smithells, A.

Jørgensen, Kaliumtrijodid 85 C.

— Jodoplatindiamin-Verbind. 65 C.

Johnson, Kaliumtrijodid 85 C., 98°C., 99 C.

— Kaliumdijoddicyanid 98 C.

— Ammoniumtrijodid 98 C.

Joly, A., Einwirkung von Chlor auf Ruthenium 257 R.

— Über die Bestimmung des Schmelzpunktes von Mineralien 398 R.

Jones, Ch., Über die maßanalytische Bestimmung von Quecksilber 470 R.

Jones, J., Zersetzung von titanhaltigen Mineralien 387 R.

### K.

Kayser, H., Linienspectra der chemischen Elemente und das Mendelejewsche System 384 R.

Kehrmann, F., Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren 423.

— Konst. der Luteophosphorwolframsäure 25 C.

— Arsenwolframate 425 C.

Kistiakowsky, W., Verhalten der Doppelsalze in Lösungen 404 C.

Klapp, P., Über die Darstellung reiner wasserfreier krystallisierter Sulfate auf trockenem Wege 467 R.

Kolotow, S., Über die Zusammensetzung der Salzmasse des Schwarzen Meeres 476 R.

Kossmann, Chemische Stellung der Thonerde in Hochofenschlacken 394 R.

Kraut, s. Brandhorst.

Kraut, K., H. E. Davies' aus essigsaurer Lösung ausgeschiedener phosphorsaurer Kalk 386 R.

Krüfs, G. und H., Beitr. zur quantitat. Spektralanalyse 105.

— Über den Einfluss der Temperatur gefärbt. Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben 112.

— Spektrophotometer nach Vierordt, verbesserte Form desselben 122.

— und Moraht, H., Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden 399, Abhängigkeit des Lichtabsorptionsvermögens von der Konzentration der Lösungen 401 C.

Holverseidtt, Best. der Vanadinsäure durch Salzsäure und Kaliumbromid 313 C.

Hof, J., Keramohalit von Tenerifa 477 R.

van't Hoff, J. H., Zur Theorie der Lösungen 457 R.

Holleman, A. F., Die Prüfung von Platinchlorid auf Reinheit 470 R.

### J.

Jannasch, P., Einfache Methode zur quantitativen Analyse des Bleiglanzes 261 R.

— und Aschoff, K., Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz und in bleihaltigen Mineralien 261 R.

— — Eine neue direkte Trennung von Chlor, Brom und Jod 144, 245, 412 C.

— — Über die quantitative Trennung von Jod und Chlor auf dem Wege direkter Fällung durch Thalliumsulfat 248.

— und Etz, P., Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom 261 R.

— — Quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromstrom 333 R.

— und Wasowicz, V., Bestimmung des Schwefels in anorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben im Sauerstoffstrom bei Glühtemperatur und Auffangen der gebildeten Oxydationsprodukte in einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd 261 R.

Jean, Ferdinand, und Trillat, Zur Bestimmung des Kaliums 389 R.

Jngle, H., s. Smithells, A.

Jørgensen, Kaliumtrijodid 85 C.

— Jodoplatindiamin-Verbind. 65 C.

Johnson, Kaliumtrijodid 85 C., 98°C., 99 C.

— Kaliumdijodidcyanid 98 C.

— Ammoniumtrijodid 98 C.

Joly, A., Einwirkung von Chlor auf Ruthenium 257 R.

— Über die Bestimmung des Schmelzpunktes von Mineralien 398 R.

Jones, Ch., Über die maßanalytische Bestimmung von Quecksilber 470 R.

Jones, J., Zersetzung von titanhaltigen Mineralien 387 R.

### K.

Kayser, H., Linienspectra der chemischen Elemente und das Mendelejewsche System 384 R.

Kehrmann, F., Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren 423.

— Konst. der Luteophosphorwolframsäure 25 C.

— Arsenwolframate 425 C.

Kistiakowsky, W., Verhalten der Doppelsalze in Lösungen 404 C.

Klapp, P., Über die Darstellung reiner wasserfreier krystallisierter Sulfate auf trockenem Wege 467 R.

Kolotow, S., Über die Zusammensetzung der Salzmasse des Schwarzen Meeres 476 R.

Kossmann, Chemische Stellung der Thonerde in Hochofenschlacken 394 R.

Kraut, s. Brandhorst.

Kraut, K., H. E. Davies' aus essigsaurer Lösung ausgeschiedener phosphorsaurer Kalk 386 R.

Krüfs, G. und H., Beitr. zur quantitat. Spektralanalyse 105.

— Über den Einfluss der Temperatur gefärbt. Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben 112.

— Spektrophotometer nach Vierordt, verbesserte Form desselben 122.

— und Moraht, H., Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden 399, Abhängigkeit des Lichtabsorptionsvermögens von der Konzentration der Lösungen 401 C.

Krüfs, G. und H., und Moraht, H., Herstellung reiner neutraler Eisenchloridlösungen 403.

— Herstellung reinen Kaliumrhodanids 403.

Krug, W. H., Über die Bestimmung von Aluminium und Eisen in Gegenwart von Phosphorsäure 475 R.

Krutwig, Trennung von Jodiden u. Chloriden durch Schmelzen mit Kaliumbichromat 411 C.

Kubierschky, K., s. Feit, W.

Kunz, G. F., und Weinschenk, E., Meteoritenstudien 334 R.

Kwasnik, H., Verhalten des Baryum-superoxyds gegen Metallsalze 255 R.

### L.

Lachowicz und Bandrowski, Verhalten des Dimethylanilins gegen Kupfersulfat 405 C.

Lang, O., Ordnung der Eruptivgesteine nach ihrem chemischen Bestande 334 R.

Lapicque M. L., Kolorimetrische Bestimmung des Eisens 333 R.

Lauenstein, K., Untersuchungen über die innere Reibung wässriger Natronsalzlösungen organischer Säuren 457 R.

Lebeau, Bestimmung von Jodiden neben Chloriden und Bromiden mit Schwefelkohlenstoff, Indigschwefelsäure und Bromwasser 409 C.

Lecarme, Titanwolframate 425 C.

Leert, F. H. van, s. Lobry de Bruyn.

Lellmann, Eug., und Grofs, Herrn., Best. der Affinitätsgrößen der Basen auf spektrophotometr. Wege 105 C.

Lessen, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Jod 413 C.

Lescoeur, H., Dissoziation von Salzhydraten und analogen Verbindungen 383 R.

Lessen, van, Tripelsalz der salpetrigen Säure,  $\text{PbCuK}_2(\text{NO}_2)_6$ , 387 R.

Lévy, L., Zur Kenntniss des Titans 386 R.

Lewes, V. B., Die Leuchtkraft von Gasflammen 474 R.

Linder, S. E., s. Picton, H.

Linder, S. E. und Picton, H., Über einige Metallhydrosulfide, 328 R.

Lobry de Bruyn, C. A., Apparat, mit dem sich die Dampf-Tension indirekt bestimmen läßt, 391 R.

— Bestimmung des Schwefels im Rotkupfer 392 R.

— Explosionsfähigkeit des Ammoniumnitrates 393 R.

Leert, F. H. van, Titrimetrische Bestimmung des Kupfers nach der Methode von De Haën 389 R.

Löwig, Verhalten des Bromwasserstoffs gegen Oxydationsmittel 407 C.

Lorimer, William S. und Smith, Edgar F., Bestimmung des Atomgewichts des Cadmiums 364.

Losanitsch, S. M., Analyse des Meteoriten von Jelica 397 R.

Luckow, Massanalytische Bestimmungs- und analytische Trennungs-Methoden mit Ferro- und Ferricyankalium; ein Beitrag zur näheren Kenntniss der Ferro- und Ferricyanmetalle 389 R.

Ludwig, E., Neue Chloritanalysen, 477 R.

Lunge, G., Analyse von Natriumnitrit 389 R.

— Dichte von Schwefelsäurelösungen, 382 R.

— Einwirkung verschiedener Flüssigkeiten auf Aluminium 393 R.

— und Marchlewski, M., Veränderung des spez. Gew. von Salpetersäure durch einen Geh. an Untersalpetersäure 260 R.

— — Über den Einfluss der Untersalpetersäure auf das Volumgewicht der Salpetersäure 461 R.

— und Schmid, E., Verwendbarkeit des Aluminiums zu Feldflaschen und anderen Gefäßen 258 R.

Luzi, W., Allotropie des amorphen Kohlenstoffs 385 R.

Krüfs, G. und H., und Moraht, H., Herstellung reiner neutraler Eisenchloridlösungen 403.

— Herstellung reinen Kaliumrhodanids 403.

Krug, W. H., Über die Bestimmung von Aluminium und Eisen in Gegenwart von Phosphorsäure 475 R.

Krutwig, Trennung von Jodiden u. Chloriden durch Schmelzen mit Kaliumbichromat 411 C.

Kubierschky, K., s. Feit, W.

Kunz, G. F., und Weinschenk, E., Meteoritenstudien 334 R.

Kwasnik, H., Verhalten des Baryum-superoxyds gegen Metallsalze 255 R.

# L.

Lachowicz und Bandrowski, Verhalten des Dimethylanilins gegen Kupfersulfat 405 C.

Lang, O., Ordnung der Eruptivgesteine nach ihrem chemischen Bestande 334 R.

Lapicque M. L., Kolorimetrische Bestimmung des Eisens 333 R.

Lauenstein, K., Untersuchungen über die innere Reibung wässriger Natronsalzlösungen organischer Säuren 457 R.

Lebeau, Bestimmung von Jodiden neben Chloriden und Bromiden mit Schwefelkohlenstoff, Indigschwefelsäure und Bromwasser 409 C.

Lecarme, Titanwolframate 425 C.

Leert, F. H. van, s. Lobry de Bruyn.

Lellmann, Eug., und Grofs, Herrn., Best. der Affinitätsgrößen der Basen auf spektrophotometr. Wege 105 C.

Lessen, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Jod 413 C.

Lescoeur, H., Dissoziation von Salzhydraten und analogen Verbindungen 383 R.

Lessen, van, Tripelsalz der salpetrigen Säure,  $\text{PbCuK}_2(\text{NO}_2)_6$ , 387 R.

Lévy, L., Zur Kenntniss des Titans 386 R.

Lewes, V. B., Die Leuchtkraft von Gasflammen 474 R.

Linder, S. E., s. Picton, H.

Linder, S. E. und Picton, H., Über einige Metallhydrosulfide, 328 R.

Lobry de Bruyn, C. A., Apparat, mit dem sich die Dampf-Tension indirekt bestimmen läßt, 391 R.

— Bestimmung des Schwefels im Rotkupfer 392 R.

— Explosionsfähigkeit des Ammoniumnitrates 393 R.

Leert, F. H. van, Titrimetrische Bestimmung des Kupfers nach der Methode von De Haën 389 R.

Löwig, Verhalten des Bromwasserstoffs gegen Oxydationsmittel 407 C.

Lorimer, William S. und Smith, Edgar F., Bestimmung des Atomgewichts des Cadmiums 364.

Losanitsch, S. M., Analyse des Meteoriten von Jelica 397 R.

Luckow, Massanalytische Bestimmungs- und analytische Trennungs-Methoden mit Ferro- und Ferricyankalium; ein Beitrag zur näheren Kenntniss der Ferro- und Ferricyanmetalle 389 R.

Ludwig, E., Neue Chloritanalysen, 477 R.

Lunge, G., Analyse von Natriumnitrit 389 R.

— Dichte von Schwefelsäurelösungen, 382 R.

— Einwirkung verschiedener Flüssigkeiten auf Aluminium 393 R.

— und Marchlewski, M., Veränderung des spez. Gew. von Salpetersäure durch einen Geh. an Untersalpetersäure 260 R.

— — Über den Einfluss der Untersalpetersäure auf das Volumgewicht der Salpetersäure 461 R.

— und Schmid, E., Verwendbarkeit des Aluminiums zu Feldflaschen und anderen Gefäßen 258 R.

Luzi, W., Allotropie des amorphen Kohlenstoffs 385 R.

Luzi, W., Neue Mitteilungen über Kohlenstoff 254 R.

### M.

Magnanini, C., Quantitative Spektralanalyse zur Ermittlung der Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden 399 C., Abhängigkeit des Lichtabsorptionsvermögens v. d. Konzentration 401 C.

Mallard, E., Über einige krystallisierte Borate 329 R.

Marchand, Konzentration des Bromgehaltes bei Gegenwart von Chloriden 409 C.

Marchlewski, L., s. Lunge, G.

— Studien über die verschieden gefärbten Salpetersäuren 368.

— und Sachs, J., Eine neue Bildungsweise basischer Kupfersulfate 405.

Marignac, Kieselwolframate 423 C.

Maumené, M. E., Studie über die Ammoniumchromate zum Zwecke der Darstellung von Ammoniumprotoxyd (oder Trihydrazinen) 387 R.

Maquenne, Direkte Vereinigung des Stickstoffs mit den alkalischen Erdmetallen 255 R.

— Stickstoffverbindungen von Baryum und Strontium 255 R.

— Kohlenstoffbaryum 330 R.

Mejer-Wildermann, Austausch von Cl, Br und J zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen 252 R.

Melde, Absorptionsspektren von Salzlösungen, deren Abhängigkeit v. d. Temperatur 114.

Melville, W. H., s. Hillebrand, W. F.

Mendelejew, Natur des Kaliumtrijodids 99 C.

Meyer, Richard, s. Friedheim, Carl.

Meyer, Victor, s. Askenasy, P.

— s. Freyer, Fr.

Mohr, Konzentration des Bromgehalts bei Gegenwart von Chloriden 409 C.

Moissan, H., Bestimmung einiger physikalischer Konstanten des Fluors 253 R.

— Über die Darstellung des Borjodids 465 R.

— Darstellung amorphen Bors 329 R.

— Eigenschaften des amorphen Bors 384 R.

— Einwirkung der Alkalimetalle auf Borsäure; kritisches Studium der Verfahren zur Darstellung amorphen Bors 328 R.

Moore, B., Reaktionsgeschwindigkeit in Mischungen isohydrischer und nichtisohydrischer Lösungen von Säuren 382 R.

Moore, Th., Bestimmung von Cobalt in Manganerzen 392 R.

Morah, H., Über eine neue Methode der Titration von Eisenoxysalzen 211.

Morel, M. J., Über ein neues Hydrat des Kaliumkarbonats 329 R.,

Morland, Über die Einw. v. Kaliumbichromat auf schmelz. Rhodan-ammonium 126 C.

Moride, Jodbest. mittelst salpetriger Säure, Schwefelsäure und Benzol 410 C.

Muntz, A., Ammoniakgehalt im Regenwasser und in der Atmosphäre 260 R.

Mylius F., und Förster, F., Beurteilung der Glasgefäße zu chemischem Gebrauche 259 R.

— — Herstellung und Beurteilung von reinem Platin 332 R.

— — Kolorimetrische Eisenbestimmung 400 C.

### N.

Naumann, Alex., Rückverwandlung von Wärme in haltbare chemische Energie durch Erzeugung von Wassergeneratorgas und von Kohlendioxydgeneratorgas 326 R.

Nernst, W., s. Tamman, G.

— Löslichkeit von Mischkrystallen 325 R.

Luzi, W., Neue Mitteilungen über Kohlenstoff 254 R.

### M.

Magnanini, C., Quantitative Spektralanalyse zur Ermittlung der Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden 399 C., Abhängigkeit des Lichtabsorptionsvermögens v. d. Konzentration 401 C.

Mallard, E., Über einige krystallisierte Borate 329 R.

Marchand, Konzentration des Bromgehaltes bei Gegenwart von Chloriden 409 C.

Marchlewski, L., s. Lunge, G.

— Studien über die verschieden gefärbten Salpetersäuren 368.

— und Sachs, J., Eine neue Bildungsweise basischer Kupfersulfate 405.

Marignac, Kieselwolframate 423 C.

Maumené, M. E., Studie über die Ammoniumchromate zum Zwecke der Darstellung von Ammoniumprotoxyd (oder Trihydrazinen) 387 R.

Maquenne, Direkte Vereinigung des Stickstoffs mit den alkalischen Erdmetallen 255 R.

— Stickstoffverbindungen von Baryum und Strontium 255 R.

— Kohlenstoffbaryum 330 R.

Mejer-Wildermann, Austausch von Cl, Br und J zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen 252 R.

Melde, Absorptionsspektren von Salzlösungen, deren Abhängigkeit v. d. Temperatur 114.

Melville, W. H., s. Hillebrand, W. F.

Mendelejew, Natur des Kaliumtrijodids 99 C.

Meyer, Richard, s. Friedheim, Carl.

Meyer, Victor, s. Askenasy, P.

— s. Freyer, Fr.

Mohr, Konzentration des Bromgehalts bei Gegenwart von Chloriden 409 C.

Moissan, H., Bestimmung einiger physikalischer Konstanten des Fluors 253 R.

— Über die Darstellung des Borjodids 465 R.

— Darstellung amorphen Bors 329 R.

— Eigenschaften des amorphen Bors 384 R.

— Einwirkung der Alkalimetalle auf Borsäure; kritisches Studium der Verfahren zur Darstellung amorphen Bors 328 R.

Moore, B., Reaktionsgeschwindigkeit in Mischungen isohydrischer und nichtisohydrischer Lösungen von Säuren 382 R.

Moore, Th., Bestimmung von Cobalt in Manganerzen 392 R.

Morah, H., Über eine neue Methode der Titration von Eisenoxysalzen 211.

Morel, M. J., Über ein neues Hydrat des Kaliumkarbonats 329 R.,

Morland, Über die Einw. v. Kaliumbichromat auf schmelz. Rhodan-ammonium 126 C.

Moride, Jodbest. mittelst salpetriger Säure, Schwefelsäure und Benzol 410 C.

Muntz, A., Ammoniakgehalt im Regenwasser und in der Atmosphäre 260 R.

Mylius F., und Förster, F., Beurteilung der Glasgefäße zu chemischem Gebrauche 259 R.

— — Herstellung und Beurteilung von reinem Platin 332 R.

— — Kolorimetrische Eisenbestimmung 400 C.

### N.

Naumann, Alex., Rückverwandlung von Wärme in haltbare chemische Energie durch Erzeugung von Wassergeneratorgas und von Kohlendioxydgeneratorgas 326 R.

Nernst, W., s. Tamman, G.

— Löslichkeit von Mischkrystallen 325 R.

- Neumann, G., Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen 468 R.  
New, C. H., Die Bestimmung des Stickstoffs im Leuchtgas 474 R.  
Newmann, s. Salazar.  
Nordenskjöld, Otto, Über die Rhodanide einiger ammoniak. Chromverb. 126.

O.

- Ochsenius, C., Über die Bormio-Thermen und eine Art von Dolomitbildung 478 R.  
Off, s. Richmond, H. D.  
Ouvrard, L., Stickstofflithium 255 R.

P.

- Parmentier, F., Über einen neuen Fall anormaler Lösung. Gesättigte Lösungen 457 R.  
— Über das flammenlose Licht des Leuchtgases 469 R.  
— Chlorosulfid und Bromosulfid des Bleis 331 R.  
Paulenc, C., Einwirkung von Fluorkalium auf wasserfreie Chloride. Darstellung des wasserfreien Nickel- und Cobaltkaliumfluorides 467 R.  
Péchar, E., Quantitative Bestimmung von Molybdän 262 R.  
— Verhalten des Kaliumtri- und Ammonmolybdates gegen Wasserstoffsperoxyd 51 C.  
— Phosphorwolframate 426 C.  
Péligot, Reduzierbarkeit der Metallchloride 240 C.  
Penfield, S. L., s. Wells, H. L.  
— Natur des Amblygonits 341 C.  
Permenn, Dampfdichte d. Jods 283 C.  
Pfeiffer, H., Über Lösungen von begrenzter Mischbarkeit 456 R.  
Phipson, T. L., Notiz über die gelben Krusten der Fumarole des

Vesuvkraters und das neue Metall Vesbium 466 R.

Phipson, Explosion von Flaschen, die zur Aufbewahrung von Natrium dienen 385 R.

Piccini, A., Einw. von Wasserstoffsperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride 51 R.

Pichering, S. U., Herst. basischer Kupfersulfate 406 C.

— Kontraktion beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser 252 R.

— Kryoskopisches Verhalten schwacher Lösungen 383 R.

Pictet, R., Studium physikalischer und chemischer Erscheinungen unter dem Einflusse sehr niedriger Temperaturen 456 R.

Picton, H., s. Linder, S. E.

— physikalische Beschaffenheit einiger Lösungen von Sulfiden 326 R.

— und Linder, S. E., Lösung und Pseudolösung 326 R.

Pisani, F., Mineralogische Mitteilungen 397 R.

Planck, Max, Zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse 383 R.

Playfair, J., Herstellung von Cyaniden 394 R.

Pliny, C., Über einige Doppelhalogenide des Wismuts 464 R.

Prost, E., u. Hafsreidter, V., Zur volumetrischen Zinkbestimmung nach Schaffner 332 R.

Potilitzin, A., Über die Schmelzpunkte anorganischer Körper und eine neue manometrische Methode der Schmelzpunktbestimmung 469 R.

Pullinger, W., Über Platintetrachlorid 469 R.

R.

Rammelsberg, C., Beurteilung und Wert von Mineralanalysen 325.

- Neumann, G., Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen 468 R.  
New, C. H., Die Bestimmung des Stickstoffs im Leuchtgas 474 R.  
Newmann, s. Salazar.  
Nordenskjöld, Otto, Über die Rhodanide einiger ammoniak. Chromverb. 126.

O.

- Ochsenius, C., Über die Bormio-Thermen und eine Art von Dolomitbildung 478 R.  
Off, s. Richmond, H. D.  
Ouvrard, L., Stickstofflithium 255 R.

P.

- Parmentier, F., Über einen neuen Fall anormaler Lösung. Gesättigte Lösungen 457 R.  
— Über das flammenlose Licht des Leuchtgases 469 R.  
— Chlorosulfid und Bromosulfid des Bleis 331 R.  
Paulenc, C., Einwirkung von Fluorkalium auf wasserfreie Chloride. Darstellung des wasserfreien Nickel- und Cobaltkaliumfluorides 467 R.  
Péchar, E., Quantitative Bestimmung von Molybdän 262 R.  
— Verhalten des Kaliumtri- und Ammonmolybdates gegen Wasserstoffsperoxyd 51 C.  
— Phosphorwolframate 426 C.  
Péligot, Reduzierbarkeit der Metallchloride 240 C.  
Penfield, S. L., s. Wells, H. L.  
— Natur des Amblygonits 341 C.  
Permenn, Dampfdichte d. Jods 283 C.  
Pfeiffer, H., Über Lösungen von begrenzter Mischbarkeit 456 R.  
Phipson, T. L., Notiz über die gelben Krusten der Fumarole des

Vesuvkraters und das neue Metall Vesbium 466 R.

Phipson, Explosion von Flaschen, die zur Aufbewahrung von Natrium dienen 385 R.

Piccini, A., Einw. von Wasserstoffsperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride 51 R.

Pichering, S. U., Herst. basischer Kupfersulfate 406 C.

— Kontraktion beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser 252 R.

— Kryoskopisches Verhalten schwacher Lösungen 383 R.

Pictet, R., Studium physikalischer und chemischer Erscheinungen unter dem Einflusse sehr niedriger Temperaturen 456 R.

Picton, H., s. Linder, S. E.

— physikalische Beschaffenheit einiger Lösungen von Sulfiden 326 R.

— und Linder, S. E., Lösung und Pseudolösung 326 R.

Pisani, F., Mineralogische Mitteilungen 397 R.

Planck, Max, Zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse 383 R.

Playfair, J., Herstellung von Cyaniden 394 R.

Pliny, C., Über einige Doppelhalogenide des Wismuts 464 R.

Prost, E., u. Hafsreidter, V., Zur volumetrischen Zinkbestimmung nach Schaffner 332 R.

Potilitzin, A., Über die Schmelzpunkte anorganischer Körper und eine neue manometrische Methode der Schmelzpunktbestimmung 469 R.

Pullinger, W., Über Platintetrachlorid 469 R.

R.

Rammelsberg, C., Beurteilung und Wert von Mineralanalysen 325.

- Raoult, Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter wässeriger Lösungen; Anwendung auf Rohrzucker 259 R. 326 R.
- Recoura, A., Chromschwefelsäure und metallische Chromsulfate 387 R. — Über einen isomeren Körper des Chromsesquioxidsulfates 388 R.
- Reichardt, Kritik d. Jodbestimmung nach Duflos 412 C.
- Reid, A. F., Verbesserungen an Büretten 391 R.
- Reimann, Bestimmung des Broms in Bromiden mit Chlorwasser und Chloroform 408 C. Best. des Jods und Broms mit denselben Körpern 408 C.
- Reinecke, Einw. s. schmelzendem Rhodanammonium auf Kaliumbichromat 126 C.
- Reinige, Bestimmung von Jodiden mittels Kaliumpermanganat 409 C.
- v. Reis, M. A., Beitrag zur Chemie der Thomasschlacke 394 R.
- Remsen, Jra, Untersuchungen über Doppel-Halogensalze 412 R.
- Retgers, J. W., Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus 478 R. — Zersetzung des Kaliummanganats durch Ammoniumsalze 388 R.
- Reychler, Max, Osmotischer Druck und Elektrolyse; Konstitution der Salzlösungen 383 R.
- Riban, M. J., Kolorimetrische Bestimmung des Eisens 389 R. — Rhodaneisenspektrum 399 C.
- Richards, J. W., Spez. Wärme des Aluminiums 386 R. — Th. W., Untersuchung über das Atomgew. des Kupfers 150.
- Richardson, G. M., Über die Doppelhalogenide des Zinns 463.
- Richmond, H. D., u. Off, Masrium, ein neues Element 386 R.
- Riffault, Verh. des Magnesiumphosphats b. Trocknen 307 C.
- Roberts-Austen, W. C., Über einige Eigenschaften der Metalle und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz 457 R.
- Röher, R., Gasbrenner 391 R.
- Rösing, B., Bleiverarbeitung in der Bessemerbirne 394 R.
- Röfslar, Trennung von Palladium und Platin 226 C.
- Roger, Anwend. der Jodsäure zur Bestimmung der Jodwasserstoffsäure 411 C.
- Rosenheim, A., u. Friedheim, C., Neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure 313.
- Rousseau, G., Gewässerte Kaliummanganite 256 R. — und Tite, G., Über ein Nitrosilikat des Silbers und die Existenz einer Nitrokieselsäure 332 R. — — Über ein Cadmiumsilikat 464 R. — — Über einige basische Nitrate 467 R.
- Rouvier, G., Die Bindung von Jod durch Stärke 472 R.
- Rosenbusch, H., Zur Auffassung der chemischen Natur des Grundgebirges 476 R.
- Rubricius, H., Manganbestimmung in den verschiedenen Eisensorten 392 R.
- Rüdorff, Fr., Quantitative Analyse durch Elektrolyse 470 R.
- Rümp, L., Versuche betreffs Veränderung der chemischen Zusammensetzung ein und desselben Stücks Stahl während der mechanischen Bearbeitung desselben 474 R.

## S.

- Salazar und Newmann, Über die Haltbarkeit der Schwefelwasserstofflösungen 462 R.
- de St. Gilles, Péan, Oxydation von Jodiden durch Kaliumpermanganat 409.
- de St. Martin, L., Über die Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür 472 R.

- Raoult, Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter wässeriger Lösungen; Anwendung auf Rohrzucker 259 R. 326 R.
- Recoura, A., Chromschwefelsäure und metallische Chromsulfate 387 R. — Über einen isomeren Körper des Chromsesquioxidsulfates 388 R.
- Reichardt, Kritik d. Jodbestimmung nach Duflos 412 C.
- Reid, A. F., Verbesserungen an Büretten 391 R.
- Reimann, Bestimmung des Broms in Bromiden mit Chlorwasser und Chloroform 408 C. Best. des Jods und Broms mit denselben Körpern 408 C.
- Reinecke, Einw. s. schmelzendem Rhodanammonium auf Kaliumbichromat 126 C.
- Reinige, Bestimmung von Jodiden mittels Kaliumpermanganat 409 C.
- v. Reis, M. A., Beitrag zur Chemie der Thomasschlacke 394 R.
- Remsen, Jra, Untersuchungen über Doppel-Halogensalze 412 R.
- Retgers, J. W., Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus 478 R. — Zersetzung des Kaliummanganats durch Ammoniumsalze 388 R.
- Reychler, Max, Osmotischer Druck und Elektrolyse; Konstitution der Salzlösungen 383 R.
- Riban, M. J., Kolorimetrische Bestimmung des Eisens 389 R. — Rhodaneisenspektrum 399 C.
- Richards, J. W., Spez. Wärme des Aluminiums 386 R. — Th. W., Untersuchung über das Atomgew. des Kupfers 150.
- Richardson, G. M., Über die Doppelhalogenide des Zinns 463.
- Richmond, H. D., u. Off, Masrium, ein neues Element 386 R.
- Riffault, Verh. des Magnesiumphosphats b. Trocknen 307 C.
- Roberts-Austen, W. C., Über einige Eigenschaften der Metalle und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz 457 R.
- Röher, R., Gasbrenner 391 R.
- Rösing, B., Bleiverarbeitung in der Bessemerbirne 394 R.
- Röfslor, Trennung von Palladium und Platin 226 C.
- Roger, Anwend. der Jodsäure zur Bestimmung der Jodwasserstoffsäure 411 C.
- Rosenheim, A., u. Friedheim, C., Neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure 313.
- Rousseau, G., Gewässerte Kaliummanganite 256 R. — und Tite, G., Über ein Nitrosilikat des Silbers und die Existenz einer Nitrokieselsäure 332 R. — — Über ein Cadmiumsilikat 464 R. — — Über einige basische Nitrate 467 R.
- Rouvier, G., Die Bindung von Jod durch Stärke 472 R.
- Rosenbusch, H., Zur Auffassung der chemischen Natur des Grundgebirges 476 R.
- Rubricius, H., Manganbestimmung in den verschiedenen Eisensorten 392 R.
- Rüdorff, Fr., Quantitative Analyse durch Elektrolyse 470 R.
- Rümp, L., Versuche betreffs Veränderung der chemischen Zusammensetzung ein und desselben Stücks Stahl während der mechanischen Bearbeitung desselben 474 R.

## S.

- Salazar und Newmann, Über die Haltbarkeit der Schwefelwasserstofflösungen 462 R.
- de St. Gilles, Péan, Oxydation von Jodiden durch Kaliumpermanganat 409.
- de St. Martin, L., Über die Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür 472 R.

- Sarasin, E., s. Friedel, C.  
Sauer, E., s. Weber, R.  
Saulmann, W., Filtrier- und Dekantierapparat 391 R.  
Saunders, Ch. E., Über einige Doppelhalogenide des Antimons 463 R.  
— Über einige Doppelhalogenide des Mangans 463 R.  
Schaffner, Zersetzungsprod. des Magnesiumphosphats 307 C.  
Schall, C., Dampfdichtebestimmungsmethode unter stark vermindertem Druck 259 R.  
Scheibler, Phosphowolframate 424 C.  
Scheurer-Kestner, Einw. v. Kohlenstoff auf Natriumsulfat bei Gegenw. von Kieselsäure 258 R.  
— Konzentration der Schwefelsäure in aus Gußeisen und Platin kombinierten Apparaten 393 R.  
— Zersetzung der schwefligen Säure durch Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen 327 R.  
— Einwirkung der Kohle auf die Alkalisulfate bei Gegenwart von Kieselsäure und Verhalten der schwefligen Säure zu Kohle. Anwendung auf die Darstellung des Wasserglases und des Glases 392 R.  
Schjerning, H., Beiträge zur Chemie des Mangans 466 R.  
Schierholz, C., Zur Trennung von Jod, Brom und Chlor 471 R.  
— Zerlegung von Bromiden durch Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat 412 C.  
Schiff, H., Farbenänderungen von Salzlösungen b. Erhitzen 113.  
Schmid, E., s. Lunge, G.  
Schmidt, F. W., Läßt sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen? 353.  
Schneider, E. A., s. Clarke, F. W.  
— Reindarstellung des Silber-Hydrosols 388 R.  
— Über einige Organosole 389 R.  
— und Clarke, F. W., Einwirkung des Salmiaks bei Dissoziationstemperatur auf Silikate 398 R.  
Schneider, Fällung des Palladiums durch Quecksilber 223 C.  
— L., Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles 474 R.  
— Chem. Unters. des Stahls 257 R.  
Schmidt, M., und Dreyer, H., Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Zinn, Antimon, Blei, Kupfer in Legierungen bezw. Aschen 471 R.  
Schönbein, Farbenänderung gefärbter Salzlösungen b. Erwärmen 113 C.  
Schöneis, W., Beitrag zur Bestimmung des Aluminiums im Stahl u. s. w. 475 R.  
Schönn, Verh. der Molybdänsäure gegen Wasserstoffsuperoxyd 51 C.  
Schottländer, P., Unters. über die Metalle der Cergruppe 256 R, 330 R.  
Schott, Über die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas 476 R.  
Schreinemakers, F. A. H., Gleichgewicht des Doppelsalzes von Jodblei und Jodkalium in wässriger Lösung 251 R.  
Schütt, F., Bestimmung der Molekularrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben 384 R.  
Schützenberger, Verflüchtigung d. Nickels unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs 243 C.  
— Einige Thatsachen zur Geschichte der Chemie des Nickels 467 R.  
— Beitrag zur Geschichte der Silicium-Kohlenstoffverbindungen 465 R.  
Setchénow, Einwirkung der Kohlensäure auf Lösungen von Salzen starker Säuren 253 R.  
Shenstone, W. A., Notiz über die Adhäsion des Quecksilbers an Glas bei Gegenwart von Halogenen 464 R.  
— und Beck, C. R., Über Platinchlorür und seine Anwendung zur Chlorentwicklung 469 R.

- Sarasin, E., s. Friedel, C.  
Sauer, E., s. Weber, R.  
Saulmann, W., Filtrier- und Dekantierapparat 391 R.  
Saunders, Ch. E., Über einige Doppelhalogenide des Antimons 463 R.  
— Über einige Doppelhalogenide des Mangans 463 R.  
Schaffner, Zersetzungsprod. des Magnesiumphosphats 307 C.  
Schall, C., Dampfdichtebestimmungsmethode unter stark vermindertem Druck 259 R.  
Scheibler, Phosphowolframate 424 C.  
Scheurer-Kestner, Einw. v. Kohlenstoff auf Natriumsulfat bei Gegenw. von Kieselsäure 258 R.  
— Konzentration der Schwefelsäure in aus Gußeisen und Platin kombinierten Apparaten 393 R.  
— Zersetzung der schwefligen Säure durch Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen 327 R.  
— Einwirkung der Kohle auf die Alkalisulfate bei Gegenwart von Kieselsäure und Verhalten der schwefligen Säure zu Kohle. Anwendung auf die Darstellung des Wasserglases und des Glases 392 R.  
Schjerning, H., Beiträge zur Chemie des Mangans 466 R.  
Schierholz, C., Zur Trennung von Jod, Brom und Chlor 471 R.  
— Zerlegung von Bromiden durch Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat 412 C.  
Schiff, H., Farbenänderungen von Salzlösungen b. Erhitzen 113.  
Schmid, E., s. Lunge, G.  
Schmidt, F. W., Läßt sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen? 353.  
Schneider, E. A., s. Clarke, F. W.  
— Reindarstellung des Silber-Hydrosols 388 R.  
— Über einige Organosole 389 R.  
— und Clarke, F. W., Einwirkung des Salmiaks bei Dissoziationstemperatur auf Silikate 398 R.  
Schneider, Fällung des Palladiums durch Quecksilber 223 C.  
— L., Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles 474 R.  
— Chem. Unters. des Stahls 257 R.  
Schmidt, M., und Dreyer, H., Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Zinn, Antimon, Blei, Kupfer in Legierungen bezw. Aschen 471 R.  
Schönbein, Farbenänderung gefärbter Salzlösungen b. Erwärmen 113 C.  
Schöneis, W., Beitrag zur Bestimmung des Aluminiums im Stahl u. s. w. 475 R.  
Schönn, Verh. der Molybdänsäure gegen Wasserstoffsperoxyd 51 C.  
Schottländer, P., Unters. über die Metalle der Cergruppe 256 R, 330 R.  
Schott, Über die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas 476 R.  
Schreinemakers, F. A. H., Gleichgewicht des Doppelsalzes von Jodblei und Jodkalium in wässriger Lösung 251 R.  
Schütt, F., Bestimmung der Molekularrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben 384 R.  
Schützenberger, Verflüchtigung d. Nickels unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs 243 C.  
— Einige Thatfachen zur Geschichte der Chemie des Nickels 467 R.  
— Beitrag zur Geschichte der Silicium-Kohlenstoffverbindungen 465 R.  
Setchénow, Einwirkung der Kohlensäure auf Lösungen von Salzen starker Säuren 253 R.  
Shenstone, W. A., Notiz über die Adhäsion des Quecksilbers an Glas bei Gegenwart von Halogenen 464 R.  
— und Beck, C. R., Über Platinchlorür und seine Anwendung zur Chlorentwicklung 469 R.

- Shields, J., Occlusion von Wasserstoff durch Blei 387 R.  
 — Über die Leitfähigkeit von Bleisuperoxyd 387 R.  
 Skinner, S., Über die physikalischen Eigenschaften der Lösungen einiger Metallchloride 457 R.  
 Smith, Edgar F., Einwirkung von metallischem Molybdän und Wolfram auf Lösungen von Silber, Gold u. and. Metallen 360.  
 — s. Lorimer, William S.  
 — und Wallace, D. L., Elektrolytische Trennungen 333 R.  
 — und Beadbury, R., Trennung der Molybdänsäure und Wolframsäure 76 C.  
 Smithells, A., Notiz über die Struktur leuchtender Flammen 474 R.  
 — und Jugle, H., Struktur und Chemie der Flammen 473 R.  
 Sodeau, W. H., Beständigkeit von Silbersulfid 389 R.  
 Sprenger, Phosphorwolframate 426 C.  
 Spring, W., Über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur 240.  
 van de Stadt, H. J., s. van Deventer, Ch. M.  
 Stegelitz, P., Heber zum Angiefen 391 R.  
 Stoklasa, Jul., Studien über das Monomagnesiumphosphat 306.  
 Stolle, E., Mafsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen 390 R.  
 Stortenbecher, Kritik der Jodbestimmung nach Duflos 412 C.

## T.

- Tammann G., Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphorsäure 462 R.  
 — Zur Messung osmotischer Drucke 326 R.

- Tammann, G., und Nernst, W., Über die Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird 252 R.  
 Terreil, A., Analyse eines farbigen Thones aus Brasilien 476 R.  
 Thaddeef, K., Bemerkungen über einige Reaktionen zum Bestimmen der Mineralien 476 R.  
 Thiele, E., Dampfdichtebest. von Jod in verschiedenen Atmosphären 277.  
 Thörner, W., Zur Bestimmung von Schwefel im Eisen und Stahl 475 R.  
 Thomson, Dissoziation des Joddampfes 283 C.  
 Thorpe, Phosphortrioxyd, Darst. 5.  
 — Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung des Phänomens von Kohlenstaubexplosionen 318.  
 Thorpe, T. E., und Tutton, A. E., Über Phosphoroxysulfid 5.  
 Tite, G., s. Rousseau, G.  
 Topf, Kritik der Jodbestimmung nach Duflos 412 C.  
 Traube, H., Molybdän in Wolframaten 76 C.  
 — s. Bourgeois M.  
 Traube, J., Kryoskopische Mitteilungen 383 R.  
 Traube, M., Über die sauerstoffreichste Verbindung des Schwefels 254 R.  
 Trillat, s. Jean, Ferd.  
 Tschermak, Chloritgruppe 264 C.  
 Tutton, A. E., s. Thorpe.

## V.

- Varet, M. Raoul, Einwirkung der Metalle auf in organischen Flüssigkeiten gelöste Salze 383 R.  
 — Cyanverbindungen des Magnesiums 386 R.  
 Vauquelin, s. Fourcroy.  
 Vierordt, Methode d. spektrometr. Messung mit symmetr. Doppelspalt 104 C.

- Shields, J., Occlusion von Wasserstoff durch Blei 387 R.  
 — Über die Leitfähigkeit von Bleisuperoxyd 387 R.  
 Skinner, S., Über die physikalischen Eigenschaften der Lösungen einiger Metallchloride 457 R.  
 Smith, Edgar F., Einwirkung von metallischem Molybdän und Wolfram auf Lösungen von Silber, Gold u. and. Metallen 360.  
 — s. Lorimer, William S.  
 — und Wallace, D. L., Elektrolytische Trennungen 333 R.  
 — und Beadbury, R., Trennung der Molybdänsäure und Wolframsäure 76 C.  
 Smithells, A., Notiz über die Struktur leuchtender Flammen 474 R.  
 — und Jugle, H., Struktur und Chemie der Flammen 473 R.  
 Sodeau, W. H., Beständigkeit von Silbersulfid 389 R.  
 Sprenger, Phosphorwolframate 426 C.  
 Spring, W., Über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur 240.  
 van de Stadt, H. J., s. van Deventer, Ch. M.  
 Stegelitz, P., Heber zum Angiefen 391 R.  
 Stoklasa, Jul., Studien über das Monomagnesiumphosphat 306.  
 Stolle, E., Mafsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen 390 R.  
 Stortenbecher, Kritik der Jodbestimmung nach Duflos 412 C.

## T.

- Tammann G., Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphorsäure 462 R.  
 — Zur Messung osmotischer Drucke 326 R.

- Tammann, G., und Nernst, W., Über die Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird 252 R.  
 Terreil, A., Analyse eines farbigen Thones aus Brasilien 476 R.  
 Thaddeef, K., Bemerkungen über einige Reaktionen zum Bestimmen der Mineralien 476 R.  
 Thiele, E., Dampfdichtebest. von Jod in verschiedenen Atmosphären 277.  
 Thörner, W., Zur Bestimmung von Schwefel im Eisen und Stahl 475 R.  
 Thomson, Dissoziation des Joddampfes 283 C.  
 Thorpe, Phosphortrioxyd, Darst. 5.  
 — Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung des Phänomens von Kohlenstaubexplosionen 318.  
 Thorpe, T. E., und Tutton, A. E., Über Phosphoroxysulfid 5.  
 Tite, G., s. Rousseau, G.  
 Topf, Kritik der Jodbestimmung nach Duflos 412 C.  
 Traube, H., Molybdän in Wolframaten 76 C.  
 — s. Bourgeois M.  
 Traube, J., Kryoskopische Mitteilungen 383 R.  
 Traube, M., Über die sauerstoffreichste Verbindung des Schwefels 254 R.  
 Trillat, s. Jean, Ferd.  
 Tschermak, Chloritgruppe 264 C.  
 Tutton, A. E., s. Thorpe.

## V.

- Varet, M. Raoul, Einwirkung der Metalle auf in organischen Flüssigkeiten gelöste Salze 383 R.  
 — Cyanverbindungen des Magnesiums 386 R.  
 Vauquelin, s. Fourcroy.  
 Vierordt, Methode d. spektrometr. Messung mit symmetr. Doppelspalt 104 C.

Voorhees, E. B., Bericht über die Bestimmung des Stickstoffs 390 R.

Vortmann, Brombestimmung mittels Bleisuperoxyd und Essigsäure 247 C., 410 C.

### W.

Wallace, D. L., s. Smith, Edgar F.

Wanklyn, J. A., Für Gase und Flüssigkeiten allgemein gültiges Gesetz 382 R.

Warren, H. N., Verbesserte Form einer Induktions-Rolle für spektroskopische Beobachtungen 391 R.

— Aluminiumsulfid 386 R.

— Zersetzung und Analyse von Ferrochrom 392 R.

Warwick, Hill Sloane, Elektrolyse von Metallformiaten 285.

Wasowicz, V., s. Jannasch, P.

Wdowiszewski, H., Phosphorbestimmung im Stahl 392 R.

Weber, R., und Sauer, E., Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases 288 R.

Weibull, Mats, Krystallform und Konstitution der Arsenkiese 331 R.

Wells, H. L., und Penfield, S. L., Über eine Reihe von Trihalogenverb. d. Cäsiums 85.

Wells, H. L., Wheeler, H. L. und Penfield, S. L., Trihalogenverb. des Rubidiums und Kaliums 442.

Weinschenk, E., s. Kuntz, G. F.

Weiss, Zerlegung von Bromiden durch

Kaliumpermanganat und Eisenoxydsulfat 412 C.

Wense, W., Bestimmung des Kaliums als Perchlorat 391 R.

Werther, Verhalten des Vanadate u. Molybdate gegen Wasserstoffsuperoxyd 51 C.

Wheeler, H. L., s. Wells, H. L.

White, Zerlegung von Bromiden durch Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat 412 C.

Wiedeburg, O., Zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse 325 R.

Wiedemann, Veränderlichkeit der Farbe der Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff und Fettsäureäthern 113 C.

Wilm, Th., Palladiumoxydul 256 R.

— Vorlesungsversuch 257 R.

Winkler, Cl., Ein Vorlesungsversuch 82.

— Fabrikmäßige Darstellung der Leichtmetalle 394 R.

Winkler, L. M., Gesetzmäßigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten 325 R.

Wollaston, Palladiumcyanür zur Best. des Palladiums 222 C.

### Z.

Zeit, Lichtmenge die von einem Silberspiegel reflektiert wird 107 C.

Zimmermann, R., Genaue Schnellmethode zur Bestimmung des Phosphors in Stahl und Roheisen 475 R.

Voorhees, E. B., Bericht über die Bestimmung des Stickstoffs 390 R.

Vortmann, Brombestimmung mittels Bleisuperoxyd und Essigsäure 247 C., 410 C.

### W.

Wallace, D. L., s. Smith, Edgar F.

Wanklyn, J. A., Für Gase und Flüssigkeiten allgemein gültiges Gesetz 382 R.

Warren, H. N., Verbesserte Form einer Induktions-Rolle für spektroskopische Beobachtungen 391 R.

— Aluminiumsulfid 386 R.

— Zersetzung und Analyse von Ferrochrom 392 R.

Warwick, Hill Sloane, Elektrolyse von Metallformiaten 285.

Wasowicz, V., s. Jannasch, P.

Wdowiszewski, H., Phosphorbestimmung im Stahl 392 R.

Weber, R., und Sauer, E., Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases 288 R.

Weibull, Mats, Krystallform und Konstitution der Arsenkiese 331 R.

Wells, H. L., und Penfield, S. L., Über eine Reihe von Trihalogenverb. d. Cäsiums 85.

Wells, H. L., Wheeler, H. L. und Penfield, S. L., Trihalogenverb. des Rubidiums und Kaliums 442.

Weinschenk, E., s. Kuntz, G. F.

Weiss, Zerlegung von Bromiden durch

Kaliumpermanganat und Eisenoxydsulfat 412 C.

Wense, W., Bestimmung des Kaliums als Perchlorat 391 R.

Werther, Verhalten des Vanadate u. Molybdate gegen Wasserstoffsuperoxyd 51 C.

Wheeler, H. L., s. Wells, H. L.

White, Zerlegung von Bromiden durch Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat 412 C.

Wiedeburg, O., Zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse 325 R.

Wiedemann, Veränderlichkeit der Farbe der Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff und Fettsäureäthern 113 C.

Wilm, Th., Palladiumoxydul 256 R.

— Vorlesungsversuch 257 R.

Winkler, Cl., Ein Vorlesungsversuch 82.

— Fabrikmäßige Darstellung der Leichtmetalle 394 R.

Winkler, L. M., Gesetzmäßigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten 325 R.

Wollaston, Palladiumcyanür zur Best. des Palladiums 222 C.

### Z.

Zeit, Lichtmenge die von einem Silberspiegel reflektiert wird 107 C.

Zimmermann, R., Genaue Schnellmethode zur Bestimmung des Phosphors in Stahl und Roheisen 475 R.



